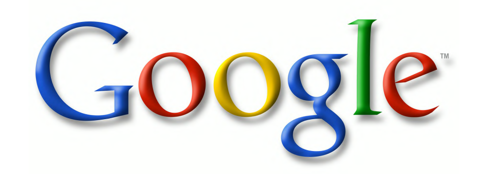
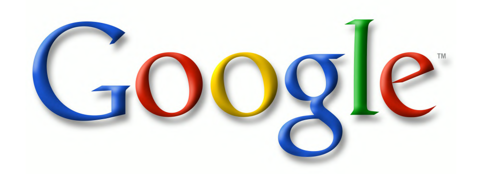





ARIES
955 1





GRUNDRISS

DER

ELEKTROCHEMIE.

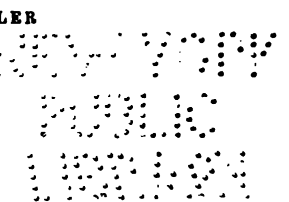
VON

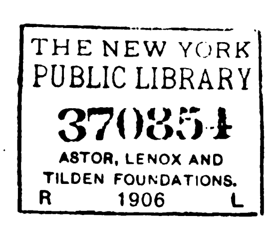
Dr. HANS JAHN,
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

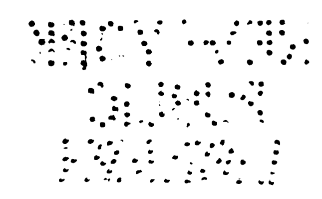
ZWEITE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXTE.

WIEN, 1905.
ALFRED HÖLDER
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER
I., ROTENTURMSTRASZE 13.







Druck von Adolf Holzhausen,
k. und k. Hof- und Universitäts-Buchdrucker in Wien

DEM

MEISTER DER THERMODYNAMIK

MAX PLANCK

IN TREUER FREUNDSCHAFT

ZUGEEIGNET.

Vorwort zur ersten Auflage.

Liebig sagt einmal in einem Briefe an Wöhler, die moderne Chemie langweile ihn, es fehlen große Gedanken, schon ein befruchtender Irrtum würde ihm willkommen sein. Solch einen großen Gedanken, der sich glücklicherweise nicht als Irrtum erwiesen hat, dessen Konsequenzen vielmehr bis jetzt nicht allein die Prüfung durch das Experiment ohne Ausnahme siegreich bestanden, sondern auch der chemischen und physikalischen Forschung neue Wege zur Erreichung lange erstrebter Ziele eröffneten, hat Arrhenius unstreitig der Wissenschaft gegeben. Ungeahnte Schätze klarer wissenschaftlicher Erkenntnis wurden durch die Arbeiten seiner zunächst sehr wenig zahlreichen Anhänger gehoben und dadurch eine neue Epoche der theoretischen Chemie begründet.

Wie allen derartigen Ideen, die den liebgewonnenen, altgewohnten Vorstellungen widersprechen, so ging es auch der Arrheniusschen Theorie, dieselbe wurde zunächst nicht einmal bestritten, sondern einfach unbeachtet gelassen. Widerspruch erhob sich erst mit der wachsenden Anzahl ihrer Erfolge. Es darf nicht verkannt werden, daß in dem Streite der Meinungen, der entbrannte, von beiden Seiten vielfach über das Ziel geschossen wurde. Daraus kann niemandem ein Vorwurf gemacht werden, am allerwenigsten den Verteidigern der neuen Theorie, denn wie ein geistreicher Historiker der antiken Philosophie treffend sagt: neue bedeutsame Wahrheiten zu finden und sich zugleich der Schranken ihrer Geltung bewußt sein, den Trieb zur Verallgemeinerung in hervorragender Weise betätigen und ihn zugleich in gebührendem Maße zu zügeln, dies verlangen, heißt von einem Pfadfinder Unbilliges fordern.

Der Widerspruch zwang andererseits die Anhänger der bestrittenen Theorie, die Hauptsätze derselben zu wiederholten Malen umzukristallisieren und umzusublimieren, so daß der wesentliche Inhalt der neuen Lehre heute schon vollkommen sichergestellt zu sein scheint. An die Stelle vieler vager Vorstellungen hat die neuere Theorie klare Begriffe gestellt, Probleme, die nicht selten als noch zu lösende bezeichnet werden, haben ihre Erledigung bereits gefunden. Ich fühle mich von jedem übertriebenen Enthusiasmus für irgend eine Theorie frei, gilt doch nach meiner Ansicht auch für unser Wissen, für unsere Theorien das weise Wort des Xenophanes, daß das volle Erkennen der Gesamtnatur uns Sterblichen wegen des über allem

gelagerten Scheines stets verschlossen bleiben wird. Ich schmeichle mir daher mit der Hoffnung, dem Tadel einer einseitigen Wertschätzung der neueren Theorie nicht ausgesetzt zu sein, erwarte vielmehr den entgegengesetzten Vorwurf manches „Joniers“, daß ich noch zu viel von den alten Vorstellungen in das neue Gebiet hinüberzuretten bestrebt war. Allein ich beklage es, daß, trotzdem die Theorie von Arrhenius gerade der Chemie die wertvollsten Hilfsmittel und Methoden lieferte, die Zahl der Chemiker, die sich in den Gedankenkreis derselben eingelebt haben, eine kleine ist; ich beklage vor allen Dingen das unverkennbare und meiner Ansicht nach unbegründete Mißtrauen, mit dem die Majorität der Chemiker unserer Tage jedem physikalisch gerüsteten Eindringling in ihr Arbeitsgebiet noch immer begegnen.

Man hört nicht selten den Vorwurf gegen die physikalische Chemie erheben, dieselbe sei zu mathematisch geworden. Ich kann in dem Streben der theoretischen Chemie, die scharfe Waffe der mathematischen Analysis auch für die Lösung ihrer Probleme möglichst ausgiebig zu benützen, nur einen Fortschritt, und zwar nach den Erfolgen bemessen, einen eminent wohltätigen Fortschritt erkennen. Gleichwie es heute keinen Physiker mehr gibt, der nicht bemüht ist, sich durch eingehende mathematische Studien das Verständnis des theoretischen Teiles seiner Wissenschaft zu erschließen, so müssen sich eben auch die Chemiker allmählich an den Gedanken gewöhnen, daß ihnen die theoretische Chemie ohne die Beherrschung der Elemente der höheren Analysis ein Buch mit sieben Siegeln bleiben wird. Ein Differential- oder Integralzeichen muß aufhören, für den Chemiker eine unverständliche Hieroglyphe zu sein, die Sprache dieser Zeichen muß ihm so geläufig werden wie die seiner stöchiometrischen Formelgleichungen, wenn er sich nicht der Gefahr aussetzen will, für die Entwicklung der theoretischen Chemie jedes Verständnis zu verlieren. Denn es ist ein fruchtloses Bemühen, in seitenlangen Auseinandersetzungen halb klarmachen zu wollen, was eine Gleichung dem Eingeweihten in einer Zeile sagt, auf holprigen, unwegsamen Schleichwegen nach Zielen führen zu wollen, wohin die mathematische Analysis bereits königliche Straßen gebahnt hat.

Ich war bemüht, die Benützung mathematischer Hilfsmittel auf das Notwendigste zu beschränken, und habe den Deduktionen vorwiegend die ebenso lichtvollen als mit den einfachsten Mitteln durchgeführten thermodynamischen Betrachtungen meines verehrten Freundes Planck zugrunde gelegt.

Alle mechanischen Vorstellungen sind tunlichst übergangen und die von jeder Hypothese unabhängigen thermodynamischen Rechnungen in den Vordergrund gestellt worden. Vollständig läßt sich das allerdings nicht durchführen, denn das Kausalitätsbedürfnis verlangt nach einer anschaulichen Erklärung. Die Energetiker strengster Observanz mögen es also entschuldigen, wenn dem so überaus fruchtbaren Begriffe des osmotischen Druckes breiter Raum und ausgiebige Benützung zuteil geworden ist.

Das Ziel, das mir bei der Abfassung des vorliegenden Grundrisses in erster Linie vorschwebte, war, dem früher erwähnten Mißtrauen der Chemiker gegen die physikalischen Methoden zu begegnen. Ich wollte dem Chemiker darlegen, daß die physikalische Chemie unserer Tage und besonders die Elektrochemie die wichtigsten

chemischen Probleme nicht allein zu lösen verspricht, sondern bereits gelöst hat, daß sich die chemischen und die physikalischen Methoden nicht selten in der glücklichsten Weise ergänzen; ich wollte dartun, was sicher erworben, was als wahrscheinlich erkannt worden ist, wo vielleicht noch Erzadern liegen, die des Gehobenwerdens harren. Ob mir die Erreichung dieses Zieles gelungen ist, haben meine Fachgenossen zu beurteilen, deren freundlichem Urteile ich das Buch empfehle.

Berlin, Dezember 1894.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Grundriß der Elektrochemie ist für die vorliegende zweite Auflage einer vollständigen Umarbeitung unterzogen worden, oder im Hinblick auf die spärlichen Reste der ersten Auflage, die unverändert stehen geblieben sind, könnte ich vielmehr sagen: das Buch ist neu geschrieben worden. Es ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage so viel Neues und Interessantes gefunden worden; es sind so zahlreiche Probleme, die man damals kaum in Angriff genommen hatte, inzwischen einer eindringenden theoretischen und experimentellen Bearbeitung unterzogen worden; es stellt sich so vieles heute in einem anderen Lichte dar als damals, daß selbst beim Festhalten an dem ursprünglichen Programm, kein Lehr-, geschweige denn ein Handbuch der Elektrochemie zu schreiben, eine Erweiterung der einzelnen Paragraphen sowie die Einschiebung neuer Paragraphen unvermeidlich war, wenn das Buch ein einigermaßen getreues Bild von dem augenblicklichen Stande der theoretischen Elektrochemie geben sollte.

Daß ich wie in der ersten Auflage so auch diesmal die Anschauungen meines verehrten Freundes Arrhenius zur Grundlage der gesamten theoretischen Betrachtungen gewählt habe, wird niemanden wundernehmen, der die Entwicklung nicht nur der Elektrochemie, sondern der gesamten theoretischen Chemie während des letzten Dezenniums mit einiger Aufmerksamkeit verfolgt hat. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat weit über die Grenzen der eigentlichen Elektrochemie hinaus ihren befruchtenden und fördernden Einfluß geltend gemacht, so daß, wer heute eine erschöpfende Darstellung dieser Theorie und ihrer weitverzweigten Anwendungen unternehmen wollte, ein Lehrbuch der gesamten theoretischen Chemie schreiben müßte. Das war nicht meine Absicht und so habe ich mich bei der Abfassung des zweiten Abschnittes, der der Schilderung der Arrheniusschen Theorie gewidmet ist, auf eine Auswahl beschränkt, die in erster Linie unter dem Gesichtspunkte getroffen wurde, dem Chemiker darzutun, welcher wertvollen Hilfsmittel er sich beraubt, wenn er den elektrochemischen Theorien schmollend den Rücken dreht. Denn es gibt auch heute noch solche Chemiker.

Da es nun aber weder im wissenschaftlichen noch im pädagogischen Interesse begründet ist, einen Panegyrikus auf eine Theorie zu schreiben, so habe ich die großen Schwierigkeiten, mit denen die Arrheniussche Theorie noch heute ringt, durchaus nicht verschwiegen. Alte fundamentale Probleme, wie das des Dissoziationsgleichgewichtes der starken Elektrolyte, haben trotz vielfacher Bemühungen noch immer keine Lösung gefunden; neue nicht ganz einfache Probleme sind aufgetaucht und harren der Lösung. Solche Schwierigkeiten dürfen nach meinem Dafürhalten selbst in einem Grundriß der Elektrochemie nicht verschwiegen werden, wenn nicht aus dem dadurch begünstigten Dogmatismus erheblicher Schaden für die Wissenschaft erwachsen soll. Meinen ist Fragen, hat der Weise von Weimar einmal gesagt. Selbst die genialste Theorie — und die Arrheniussche Theorie gehört nach meiner Überzeugung zu dieser Kategorie — ist ja doch immer nur eine Frage an die Natur; wir haben ja doch immer unsere theoretischen Anschauungen nach den Antworten zu modeln, die uns die Natur gibt. Wir sind schon ohnehin gezwungen, vielleicht in weiterer Ausdehnung, als gut ist, die experimentellen Erfahrungen durch allerlei Deutungen der Theorie anzupassen. Man soll aber auch andererseits nicht, wie es hin und wieder geschieht, das Kind mit dem Bade verschütten und die ganze Theorie als falsch und unbrauchbar verschreien, wenn eine oder die andere Tatsache sich ihr nicht gleich einordnen läßt. Denn eine unvollkommene Theorie ist immer noch besser als gar keine. Von welcher unserer Theorien können wir denn mit ruhigem Gewissen behaupten, daß sie allen Anforderungen gerecht wird?

Was die bei der Darstellung und Ausnützung der Theorie zu befolgende Methode anbetrifft, so haben mir meine Erfahrungen als Arbeiter und als Lehrer keinen Anlaß geboten, von der in der ersten Auflage befolgten abzugehen. Die Zeit für tiefer eindringende molekulartheoretische Darstellungen der Vorgänge in Lösungen, die den Elektrochemiker in erster Linie interessieren, ist noch nicht gekommen. Die wiederholten Versuche, die Methoden und Vorstellungen der heute mit Unrecht ebenso stark unterschätzten als ehemals überschätzten kinetischen Theorie der Gase auch auf Lösungen anzuwenden, haben bisher zu keinen brauchbaren Resultaten geführt, so daß wir uns bescheiden müssen, die Folgerungen der beiden Hauptsätze der Thermodynamik, der allgemeinen Wärmelehre, wie sie Clausius nannte, nach möglichst vielen Richtungen hin zu verfolgen. Es ist das ein Mangel, den ich oft schwer empfunden habe. Denn die Thermodynamik geht ganz summarisch vor, es liegt ganz außerhalb ihres Bereiches, über den Mechanismus irgend eines Vorganges etwas zu lehren. Insofern bleibt bei allen rein thermodynamischen Betrachtungen immer etwas Unbefriedigendes zurück. Allein bei ernster und aufrichtiger Prüfung bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß, solange es nicht gelingt, eine einigermaßen befriedigende Erklärung für sein Zustandekommen zu geben, was ich, nebenbei bemerkt, für einen wichtigen Forschritt halten würde, der osmotische Druck nicht mehr leistet. Wir besitzen noch keine mechanische Theorie der Lösungen und so versteckt man einfach die Thermodynamik hinter dem osmotischen Drucke. Der letztere gibt eine Methode, die in Betracht kommenden Arbeitsleistungen richtig

zu berechnen, mir will aber immer scheinen, als ob die reine Thermodynamik ohne das Arsenal rein fiktiver semipermeabler Membranen dasselbe auf einfachere und durchsichtigere Weise leistet. Es ist nicht meine Art, mich hinter irgend eine Autorität zu verkriechen, aber ich will auch nicht verschweigen, daß ich in meinen diesbezüglichen Meinungen durch einige in der Helmholtz-Biographie von L. Königsberger (z. B. Bd. 2, p. 298) sowie in den Vorlesungen über Wärmetheorie (z. B. p. 325) veröffentlichte Äußerungen des großen Meisters bestärkt worden bin.

Die bewährten Methoden meines Freundes Planck sind in ausgiebiger Weise benützt worden und haben sich als vollkommen ausreichend erwiesen, nicht allein um das ganze Gebäude der derzeitigen theoretischen Elektrochemie in konsequenter Weise aufzuführen, sondern auch um einige Mißverständnisse und Unklarheiten aufzuklären, denen man immer wieder in der periodischen Literatur begegnet und die sich schon beinahe zu Dogmen verhärtet haben, so daß ihre Unrichtigkeit gelegentlich als Argument gegen die neuere Theorie angeführt wird.

Schließlich noch einige äußerliche Bemerkungen. Hinter jeder wichtigeren Formel befindet sich die Bedeutung der einzelnen in der Formel figurierenden Buchstaben angegeben. Es ist dadurch denjenigen meiner Leser, die die Ableitung der betreffenden Formeln überschlagen wollen, die Möglichkeit geboten, sich über den Inhalt derselben zu orientieren.

Auf den wiederholt geäußerten Wunsch von Freunden und Schülern habe ich die vorliegende Auflage mit Literaturangaben versehen. Die Literatur ist, soweit es in meinem Arbeitsplane lag, bis zum Schlusse des Jahres 1904 berücksichtigt worden.

Sämtliche Leitvermögen sind bis auf einen Fall, wo die betreffende Einheit ausdrücklich angegeben ist, in reziproken Ohm ausgedrückt. Das Zeichen lg bedeutet stets natürliche Logarithmen, die dekadischen Logarithmen sind durch den Index 10 kenntlich gemacht.

Berlin, im Frühling 1905.

Der Verfasser.

Inhalt.

I. Abschnitt.

Die Grundgesetze der Elektrochemie.

II. Abschnitt.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und einige ihrer wichtigsten Folgerungen.

III. Abschnitt.

Die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen.

IV. Abschnitt.

Die galvanische Polarisation.

I. Abschnitt.

Die Grundgesetze der Elektrochemie.

Das Potential.

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit den mannigfachen Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen. Gewisse chemische Vorgänge, wie z. B. die Auflösung der Metalle in Säuren, sind stets von elektrischen Vorgängen begleitet, und umgekehrt gibt der Strom, wenn er die leitenden Lösungen chemischer Verbindungen durchfließt, zu den merkwürdigsten chemischen Zersetzungen Anlaß.

Wenn wir auch über das Wesen der Elektrizität so gut wie gar nichts wissen, so kennen wir doch die Gesetze, denen die Wirkungen der Elektrizität unterliegen, und es wird sich empfehlen, diese Gesetze ins Gedächtnis zurückzurufen, ehe wir die eigentlich elektrochemischen Vorgänge näher betrachten.

Es ist da in erster Linie die Frage zu beantworten, wodurch ein elektrischer Strom überhaupt zustande kommt. Wir können ganz allgemein behaupten, daß immer, wenn zwischen zwei Punkten eines die Elektrizität leitenden Systems eine Spannungsdifferenz besteht, ein Strom positiver Elektrizität von den Punkten höherer Spannung zu den Punkten niederer Spannung abfließt. Genau so wie Wasser nur dann strömen kann, wenn seine Bahn ein Gefälle hat, wenn also zwischen den einzelnen Punkten der Wasserbahn Niveaudifferenzen bestehen, ebenso strömt auch die Elektrizität in einem Leiter nur dann, wenn zwischen den einzelnen Punkten der Strombahn elektrische Niveaudifferenzen, ein sogenanntes Potentialgefälle besteht.

Was ist nun aber ein Potentialgefälle, was ist ein Potential?

Wir werden uns diese etwas verwickelten, aber für unsere späteren Betrachtungen außerordentlich wichtigen Verhältnisse am leichtesten klarmachen können, wenn wir das oben angedeutete Beispiel der strömenden Wassermasse etwas genauer betrachten. Angenommen, eine bestimmte Wassermenge befände sich in zwei mit einander kommunizierenden Behältern, die sich in gleichem Niveau befinden. Das Wasser kann dann nicht strömen, es wird in vollkommener Ruhe bleiben und seine Oberfläche wird sich in der Horizontalen einstellen. Hebt man aber das eine Reservoir über das Niveau des anderen, so wird das Wasser alsbald aus dem im höheren Niveau befindlichen Behälter in den tiefer stehenden Behälter abfließen. Wir müssen also, um eine Niveaudifferenz herzustellen und dadurch eine Strömung des Wassers zu ermöglichen, die eine Wassermasse unter entsprechender Arbeitsleistung heben. Die bei dem Heben der Wassermasse geleistete Arbeit läßt sich unmittelbar angeben, denn dieselbe ist nach bekannten mechanischen Prinzipien gegeben durch das Produkt aus der gehobenen Masse mal der überwundenen Kraft mal der in der Richtung dieser Kraft zurückgelegten Wegstrecke. Beträgt also die

gehobene Wassermenge m Gramm, die vertikale Höhe, um die sie gehoben worden ist, h Zentimeter und bezeichnen wir die Erdschwere, welche in unserem Falle die zu überwindende Kraft repräsentiert, mit g, so ist die geleistete Arbeit:

$$m\,g\,h$$

Die aus der Höhe h zu dem tieferen Niveau h′ abfließende Wassermenge ist nun aber imstande, ihrerseits wieder Arbeit zu leisten, dieselbe könnte z. B. durch Vermittlung eines in ihrem Wege befindlichen Schaufelrades eine Maschine in Bewegung setzen. Sehen wir zunächst von den Arbeitsverlusten durch Reibung und andere passive Widerstände ab, so müßte durch die abfließende Wassermasse wieder genau dieselbe Arbeit zurückgewonnen werden können, die bei der Herstellung der Niveaudifferenz durch Heben der Wassermasse geleistet worden ist. Beim Heben der m Gramm Wasser aus dem Niveau 0 auf das Niveau h wurde die Arbeit

$$m\,g\,h$$

geleistet; beim Heben derselben Wassermasse auf das niederere Niveau h′ würde die Arbeit

$$m\,g\,h' < m\,g\,h$$

geleistet werden, mithin hätten wir beim Abfließen derselben Wassermasse von dem Niveau h auf das Niveau h′ die Arbeit

$$m\,g\,(h - h')$$

gewonnen. Die gewonnene Arbeit ist also der Niveaudifferenz zwischen den beiden Endpunkten der Wasserbahn proportional, ferner der fallenden Wassermasse und der den Fall des Wassers bedingenden Kraft. Die der Wassermasse 1 *gr* entsprechende Leistungsfähigkeit

$$g\,(h - h')$$

gibt die Differenz der Potentiale des Wassers in den beiden Punkten der Strombahn, die dem Niveau h bezüglich h′ entsprechen. Das Potential in dem Niveau h ist gegeben durch das Produkt

$$g\,h$$

d. h. dasselbe ist gleich der Arbeit, die geleistet werden muß, um die Wassermasse 1 aus dem Niveau 0, also aus Punkten des Potentiales O bis zum Niveau h, d. h. bis zum Punkt des Potentiales g h zu heben.

Wir können mutatis mutandis diese Betrachtungen unmittelbar auf die Elektrizität übertragen. Auch die Elektrizität wird in einem Leiter nur dann strömen können, wenn zwischen den beiden Endpunkten des Leiters eine Niveaudifferenz, eine Potentialdifferenz besteht, und zwar wird die Herstellung dieser Potentialdifferenz nur unter Leistung einer bestimmten Arbeit möglich sein. Ferner muß ebenso wie bei der strömenden Wassermasse die von der strömenden Elektrizität geleistete Arbeit gleich sein der Arbeit, die ursprünglich aufgewendet werden mußte, um die Potentialdifferenz zwischen den beiden Endpunkten der Strombahn herzustellen. Diese Arbeitsleistung muß also in erster Linie berechnet werden.

Wir denken uns zu dem Ende ein System von drei rechtwinklig auf einander stehenden Koordinatenachsen im Raume festgelegt. Im Nullpunkt der Koordinaten (O) befinde sich die positive Elektrizitätsmenge + q und in dem Punkte A, dessen Koordinaten x, y, z sein mögen, die positive Elektrizitätsmenge + 1. Die Entfernung OA sei gleich r.

Die berühmten Versuche von Coulomb[1]) haben gelehrt, daß, wenn der Zwischenraum zwischen O und A mit Luft erfüllt ist, die beiden Elektrizitätsmengen

[1]) Mém. de l'acad. de Paris 1785, 572. Vergl. Wiedemann, Elektrizität 1, 57.

+ q und + 1 eine abstoßende Kraft auf einander ausüben, die dem Produkt der beiden Elektrizitätsmengen direkt, dem Quadrat ihrer Entfernung von einander ver-

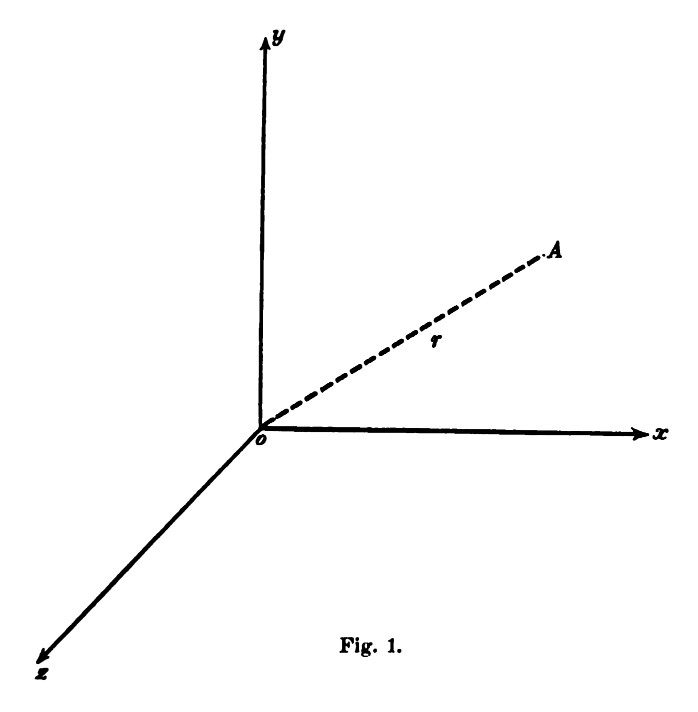


Fig. 1.

kehrt proportional ist, und deren Richtung mit der Verbindungslinie der beiden Elektrizitätsmengen zusammenfällt. Wir können also bei passender Wahl der Einheiten für diese Kraft setzen:

$$F = \frac{q}{r^2}$$

Will man nun unter Überwindung der abstoßenden Kraft die im Punkte A befindliche Elektrizitätsmenge + 1 der im Punkte O befindlichen Elektrizitätsmenge + q um das unendlich kleine Wegstück dr nähern, so hat man die Arbeit:

$$dA = -\frac{q}{r^2}\, dr$$

zu leisten. Das negative Vorzeichen ist zu setzen, da r kleiner werden soll, also $dr < 0$ ist. Dieser für die Arbeitsleistung gefundene Ausdruck kann geschrieben werden:

$$dA = \frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right) dr$$

Die Arbeitsleistung ist also gleich dem Differential einer Funktion der Koordinaten von der Form

$$\frac{q}{r}$$

Diese Funktion nennt man das Potential der Elektrizitätsmenge + q in dem Punkte A (x, y, z), der sich in der Entfernung r von der Elektrizitätsmenge + q befindet.

Bei der Bewegung der Elektrizitätsmenge + 1 über eine endliche Strecke in der Richtung von r wird die Arbeit geleistet werden:

$$A = \int_1^2 \frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right) dr = \frac{q}{r_2} - \frac{q}{r_1}$$

oder in Worten: Um die Elektrizitätsmenge + 1 in der Richtung der von der elektrischen Ladung + q ausgehenden Kraft von einem gegebenen Punkt in der Entfernung r_1 von dieser Ladung zu einem zweiten gegebenen Punkt in der Entfernung r_2 von dieser Ladung zu bewegen, ist eine Arbeit zu leisten, die der Differenz der diesen beiden Punkten entsprechenden Potentiale gleich ist. Diese Arbeitsleistung wird negativ, d. h. es wird Arbeit gewonnen, wenn:

$$\frac{q}{r_2} < \frac{q}{r_1} \text{ oder } r_2 > r_1$$

ist, wenn sich also die positive Ladung + 1 von einem Punkte höheren Potentiales zu einem Punkte niederen Potentiales bewegt. Die auf die Ladung + 1 wirkende Triebkraft ist einfach gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden in Betracht kommenden Punkten.

Ist $r_1 = \infty$, so ist $\frac{q}{r_1} = 0$ und $A = \frac{q}{r_2}$

Dadurch gewinnen wir eine außerordentlich anschauliche Definition für das Potential in dem Punkte, dessen Entfernung von der Ladung + q gleich r_2 ist. Das Potential der Ladung + q in diesem Punkte ist nämlich gleich der Arbeit, die geleistet werden muß, um die Ladung + 1 aus einem unendlich entfernten Punkt, dem das Potential 0 entspricht, entgegen der von + q ausgehenden abstoßenden Kraft zu dem Punkt in der Entfernung r_2 von der letzteren Ladung zu bringen.

Der Leitstrahl OA bilde mit den drei Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ; dann ist:

$$\frac{x}{r} = \cos\alpha; \ \frac{y}{r} = \cos\beta; \ \frac{z}{r} = \cos\gamma$$

Da die Kraft

$$F = \frac{q}{r^2}$$

in der Richtung des Leitstrahles r wirkt, so erhalten wir für die nach den Koordinatenachsen genommenen Komponenten dieser Kraft:

$$X = F\cos\alpha; \ Y = F\cos\beta; \ Z = F\cos\gamma.$$

Nun ist aber:

$$F = \frac{q}{r^2} = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)$$

so daß sich ergibt:

$$X = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\cos\alpha = -\frac{x}{r}\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)$$

$$Y = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\cos\beta = -\frac{y}{r}\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)$$

$$Z = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\cos\gamma = -\frac{z}{r}\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)$$

Da ferner:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

ist, so bestehen dann die Beziehungen:

$$r\frac{dr}{dx} = x;\ r\frac{dr}{dy} = y;\ r\frac{dr}{dz} = z.$$

Setzen wir die sich hieraus ergebenden Werte für $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}$ und $\frac{z}{r}$ in die Ausdrücke für die drei Kraftkomponenten ein, so kommt:

$$X = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\frac{dr}{dx} = -\frac{d.}{dx}\left(\frac{q}{r}\right)$$

$$Y = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\frac{dr}{dy} = -\frac{d.}{dy}\left(\frac{q}{r}\right)$$

$$Z = -\frac{d.}{dr}\left(\frac{q}{r}\right)\frac{dr}{dz} = -\frac{d.}{dz}\left(\frac{q}{r}\right)$$

Die nach den Koordinatenachsen genommenen Komponenten der Kraft sind also gleich den negativen Werten der nach denselben Richtungen genommenen Differentialquotienten des Potentiales.

Ganz allgemein läßt sich der Satz erweisen, daß die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente der Kraft gleich ist dem negativen Werte des nach derselben Richtung genommenen Differentialquotienten des Potentiales.

Sämtliche im Raume festgelegten Elektrizitätsmengen bedingen durch ihre wechselseitige Einwirkung auf einander ein sogenanntes elektrisches Feld. Will man in einem solchen Felde die Elektrizitätsmenge $+$ e in der Richtung „n" von dem Punkte a zu dem Punkte b bewegen, so ist die dabei zu leistende Arbeit gegeben durch den Ausdruck

$$-e\int_a^b \frac{d\psi}{dn}\,dn = e\,(\psi_a - \psi_b)$$

wenn ψ das Potential des Feldes bezeichnet. Diese Arbeitsleistung hängt also nur von den Werten des Potentiales am Anfangspunkt und am Endpunkt der Bahn ab, ist aber ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem man von a nach b gelangt. Die treibende Kraft ist durch die Potentialdifferenz zwischen den beiden in Betracht kommenden Punkten gegeben, und zwar wird sich eine in dem Felde frei bewegliche positive Elektrizitätsmenge stets in der Richtung des abnehmenden Potentiales bewegen.

Potentialdifferenzen und Spannungsgesetz.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben uns gelehrt, daß die unerläßliche Bedingung für das Zustandekommen eines elektrischen Stromes in einem Leiter die Herstellung einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Endpunkten des Leiters ist, und zwar kann diese Potentialdifferenz nicht ohne eine gewisse Arbeitsleistung hergestellt werden. Diese Arbeitsleistung können mechanische Kräfte, die Wärme, aber auch chemische Kräfte übernehmen. Der letztere Punkt ist für uns von besonderem Interesse.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß, wo chemische Differenzen auftreten, in den meisten Fällen auch Differenzen des elektrischen Potentiales zu konstatieren sind. Taucht man z. B. zwei verschiedene Metalle in eine Säure, so befinden sich die beiden Metalle stets auf verschiedenem elektrischen Potential, es stellt sich, wie man gemeinhin zu sagen pflegt, eine elektromotorische Kraft her.

In dieser Weise ließ sich, wenn man a und t kannte, die Menge x berechnen, nachdem man die Konstanten A und B durch passende Vereinigung der Versuchsdaten zu je zweien bestimmt hatte.

Die Bestimmungen gelangen nur mit Zink und Kadmium. Kupfer erwies sich als ganz ungeeignetes Material, da sich mit dem Metall immer etwas Wasserstoff abschied.

Es ergab sich nun für das Minimum der Metallmenge, die auf der Platinplatte abgeschieden sein muß, damit sich dieselbe elektromotorisch wie eine Platte aus dem reinen Metall verhält:

Menge in Milligrammen		Dicke der Schicht in Millimetern
	Zink	
1·94		2·73
1·73 $\times 10^{-3}$		2·51 $\times 10^{-6}$
1·88		2·65
1·65		2·32
	Kadmium	
1·64		1·91
1·35 $\times 10^{-3}$		1·57 $\times 10^{-6}$
1·46		1·70

Die für die Dicke der Schichten gefundenen Werte sind von der Größenordnung der Wirkungssphären der Gasmolekeln, es würde also eine Schicht von nur wenigen Molekeln genügen, um die elektromotorische Wirkung des Platins vollkommen zu paralysieren.

Zu ganz analogen Resultaten kam Schreber,[1]) der auf Veranlassung von Oberbeck die Dicke der Schicht von Mangan- beziehlich Bleisuperoxyd ermittelte, welche nötig ist, um die elektromotorische Wirkung des Platins aufzuheben. Er fand

	Dicke der Schicht in Millimetern
Mangansuperoxyd	$2·3 \times 10^{-6}$
Bleisuperoyd	$4·8 \times 10^{-6}$

also Werte von derselben Größenordnung wie die obigen.

Gasketten.

Die älteren galvanischen Elemente, wie z. B. der lange benützte Wollastonsche Trogapparat, beruhten auf den oben besprochenen Wahrnehmungen über die elektromotorische Erregung der Metalle durch verdünnte Säuren.

Man machte jedoch bei diesen und ähnlichen Elementen die unerfreuliche Beobachtung, daß der Strom sehr schnell an Intensität verlor, und man erkannte bei näherer Untersuchung als den Grund dieser Schwächung des Stromes die Wasserstoffablagerung auf dem negativen Pol, wodurch eine neue, der ursprünglichen entgegengesetzte elektromotorische Kraft geweckt wurde.

Schon Grove[2]) hat ziemlich genaue Messungen über die elektromotorische Erregung von Platinplatten durch Gase ausgeführt und gefunden, daß auch für diese Art der elektromotorischen Erregung das Spannungsgesetz gilt. Nach den späteren Messungen von Beetz[3]) beträgt unter Zugrundelegung der willkürlichen Einheit

[1]) Wiedemann, Annalen **36**, 662 (1889).
[2]) Poggendorff, Annalen 58, 202 (1842).
[3]) Ibid. **77**, 493 (1849).

D = 100 die elektromotorische Kraft einer mit den nachbenannten Gasen überzogenen Platinplatte gegen eine mit Wasserstoff überzogene Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure:

Platiniertes Platin mit Chlor	128·16
„ „ „ Brom	113·84
„ „ „ Sauerstoff	97·60
„ „ „ Jod	97·31
„ „ „ Stickoxydul	86·81
„ „ „ Cyangas	86·13
„ „ „ Kohlensäure	85·35
„ „ „ Stickoxyd	83·52
„ „ „ Luft	83·44
Reines Platin	81·93

Neuere Messungen von Markowsky[1]) haben gezeigt, daß die von Beetz für die elektromotorischen Kräfte

$$Pt_H \mid H_2SO_4\,aq \mid Pt \text{ sowie } Pt \mid H_2SO_4\,aq \mid Pt_O$$

erhaltenen Werte nicht vollständig richtig sind, wahrscheinlich weil die angewendete verdünnte Schwefelsäure nicht sorgfältig genug von dem aufgelösten atmosphärischen Sauerstoff befreit war. Beetz erhielt (D = 100):

$$Pt_H \mid H_2SO_4 \mid Pt = 75{\cdot}08$$
$$Pt \mid H_2SO_4 \mid Pt_O = 17{\cdot}27$$

während nach Markowsky dieselben Potentialdifferenzen betragen:

58·72 beziehlich 33·82

Die Summe der beiden Einzelwerte ergibt sich nach beiden Experimentatoren gleich groß:

92·35 nach Beetz,
92·54 nach Markowsky.

Nach den Beobachtungen von Markowsky sind diese Potentialdifferenzen unabhängig sowohl von dem Druck, unter dem die Gase eingeführt werden, als auch von der Temperatur. Doch kann dieser Satz jedenfalls nur angenähert gelten.

Auch für diese Potentialdifferenzen gilt, wie schon bemerkt wurde, das Spannungsgesetz.

Konstante galvanische Elemente.

Durch die Auffindung der elektromotorischen Erregung von Metallplatten durch Gase war der Grund für die Inkonstanz der älteren Elemente aufgedeckt. Bei dem Trogapparat von Wollaston z. B., bei welchem Zink und Kupfer in verdünnte Schwefelsäure getaucht wurden, mußte sich das Kupfer allmählich mit Wasserstoff beladen. Dadurch wird eine neue elektromotorische Kraft erregt,

$$Cu_H \mid H_2SO_4\,aq \mid Zn$$

die der ursprünglichen entgegenwirkt und so die Wirkung des Apparates nicht allein schwächt, sondern unter Umständen ganz aufhebt. Will man daher ein Element konstruieren, welches einen konstanten Strom liefert, so muß man diese sekundäre elektromotorische Kraft vernichten. Die Mittel, diesen Zweck zu erreichen,

[1]) Wiedemann, Annalen 44, 457 (1891).

sind mannigfaltige, sie laufen im Grunde alle darauf hinaus, daß man die Wasserstoffablagerung auf dem elektronegativen Metall verhindert, sei es, daß man den Wasserstoff durch starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure oder Chromsäure verbrennt, wie bei den Elementen von Grove und Bunsen, oder daß man den Wasserstoff durch andere Reaktionen, wie z. B. die Ausfällung von Kupfer aus einer Lösung von Kupfersulfat in dem Daniellschen Element unschädlich macht. Über die durch derartige Elemente zu erzielenden elektromotorischen Kräfte liegen mannigfache Angaben vor. Beetz[1]) fand z. B.:

		D = 100
Kupfer in Kupfersulfat	Zink in verdünnter Schwefelsäure	100
Platin in Salzsäure	„ „ „ „	137·2
Platin in Salpetersäure	„ „ „ „	170·8
Platin in Bromkalium	„ „ „ „	139·0
Platin in Chlorkalium	„ „ „ „	150·6
Platin in Chlornatrium	„ „ „ „	149·9
Platin in verdünnter Schwefelsäure	„ „ „ „	153·9
„ „ „ „	Zink in Zinksulfat	146·6

Auch für die Kombinationen von zwei Metallen in zwei Flüssigkeiten gilt das Spannungsgesetz mit großer Annäherung.

Nach den Bestimmungen von Beetz ist — die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes immer gleich 100 gesetzt —

Platin in verdünnter Schwefelsäure | Zink in verdünnter Schwefelsäure . = 153·9
„ „ „ „ | Zink in Zinksulfatlösung . . . . . . = 146·6

Wir würden also unter der Voraussetzung, daß das Spannungsgesetz auch hier seine Gültigkeit bewahrt, erhalten:

Zink in verdünnter Schwefelsäure | Zink in Zinksulfatlösung . = 7·3

während Buff durch direkte Messungen fand, daß die elektromotorische Kraft dieser Kombination zwischen 4 und 8 schwankt.

Beetz fand:

Platin in verdünnter Schwefelsäure | Zink in verdünnter Schwefelsäure . = 153·9
Kupfer in Kupfersulfatlösung | „ „ „ „ . = 100·0

Es würden sich daher durch Subtraktion dieser beiden Werte ergeben:

Platin in verdünnter Schwefelsäure | Kupfer in Kupfersulfatlösung . = 53·9

während nach den Messungen von Raoult die elektromotorische Kraft dieser Kombinationen gleich 51 ist.

Streng genommen hätten bei diesen Rechnungen noch die Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen der beiden heterogenen Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden müssen. Wir werden später sehen, daß zwischen den heterogenen Flüssigkeiten in der Tat meßbare Potentialdifferenzen bestehen. Dieselben sind aber meist so geringfügig, daß wir sie zunächst außer acht lassen können.

Das Gesetz von Ohm.

Verbindet man die beiden auf verschiedenem Potential befindlichen Metalle einer der oben besprochenen Kombinationen durch einen leitenden Draht, so erwärmt

[1]) Poggendorff, Annalen **90**, 42 (1853).

sich derselbe, er wirkt ablenkend auf einen Magnet, er leitet chemische Zersetzungen ein, u. dgl. m. Wir sagen dann: der Draht ist von einem elektrischen Strome durchflossen.

Es fragt sich nun, von welchen Instanzen die Intensität des Stromes, d. h. die Menge der den Leiter während der Zeiteinheit durchfließenden Elektrizität abhängt.

Wir denken uns ein rechtwinkliches Parallelepipedon, dessen drei den Koordinatenachsen parallelen Kanten die Länge dx, dy, dz haben mögen. Die den drei Koordinatenachsen parallelen der Flächeneinheit des Querschnittes des Leiters entsprechenden Stromkomponenten seien u, v, w. Durch die in der yz-Ebene liegende Seitenfläche $dy\,dz$ wird dann während der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge

$$u\,dy\,dz$$

eintreten, durch die gegenüberliegende gleich große, aber um dx entfernte Seitenfläche tritt hingegen die Elektrizitätsmenge:

$$\left(u + \frac{du}{dx}\,dx\right) dy\,dz$$

aus, so daß die in dieser Richtung das Parallelepipedon verlassende Elektrizitätsmenge:

$$\frac{du}{dx}\,dx\,dy\,dz$$

beträgt. Durch analoge Betrachtungen für die beiden übrigen Paare paralleler Seitenflächen erhalten wir für die gesamte das Parallelepipedon während der Zeiteinheit verlassende Elektrizitätsmenge:

$$E = \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right) dx\,dy\,dz.$$

Wir können nun die Stromkomponenten den in derselben Richtung wirkenden Kraftkomponenten proportional setzen, also:

$$u = k\,\frac{\partial\psi}{\partial x};\; v = k\,\frac{\partial\psi}{\partial y};\; w = k\,\frac{\partial\psi}{\partial z}$$

wo k eine von der chemischen Natur des betrachteten Leiters abhängige Konstante ist. Dieselbe wird die Leitfähigkeit des betreffenden Leiters genannt. Setzen wir diese Werte in unsere Gleichung für E ein, so wird:

$$E = k\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) dx\,dy\,dz$$

Der Strom ist stationär, wenn während der Zeiteinheit ebenso viel Elektrizität in das Parallelepipedon einströmt, wie aus demselben ausströmt, wenn also

$$E = 0$$

ist. Die Gleichung

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0$$

gibt also die Bedingung für einen stationären Strom in dem Leiter.

Wir betrachten einen dünnen zylindrischen Draht von konstantem Querschnitt, dessen Achse der x-Achse parallel sei. Dann hängt ψ nur von x ab und die Bedingung für den stationären Strom wird:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = 0$$

Daraus ergibt sich durch Integration:

$$\psi = ax + b$$

wo a und b zwei Konstanten bezeichnen. Legen wir den Nullpunkt der x-Achse in den einen Endpunkt unseres Leiters und bezeichnen wir die Länge des letzteren mit l, so muß für

$$x = o \qquad \psi = \psi_0$$

und für

$$x = l \qquad \psi = \psi_1$$

sein, wenn ψ_1 und ψ_0 die Potentiale der Pole unserer Batterie bezeichnen. Wir erhalten demnach:

$$\psi_0 = b; \; \psi_1 = al + \psi_0$$

oder

$$a = \frac{\psi_1 - \psi_0}{l}$$

und:

$$\psi = x \frac{\psi_1 - \psi_0}{l} + \psi_0$$

Der Querschnitt unseres Leiters sei gleich q. Derselbe wird während der Zeiteinheit durch die Elektrizitätsmenge

$$uq = k \frac{\partial \psi}{\partial x} = k \frac{\psi_1 - \psi_0}{l} q$$

durchflossen. Diese Elektrizitätsmenge gibt aber die Intensität des den Leiter durchfließenden Stromes. Bezeichnen wir dieselbe mit I, so erhalten wir:

$$I = \frac{\psi_1 - \psi_0}{\frac{l}{qk.}}$$

In dieser Formel bezeichnet:

I die Stromintensität,
$(\psi_1 - \psi_0)$ die Potentialdifferenz zwischen den beiden Endpunkten des Leiters,
l die Länge des Leiters,
q den Querschnitt des Leiters,
k das spezifische Leitvermögen der Substanz, aus welcher der Leiter besteht.

Die Stromintensität ist also direkt proportional der Potentialdifferenz zwischen den beiden Endpunkten des Leiters, verkehrt proportional hingegen dem Bruch:

$$r = \frac{l}{q.k}$$

Diesen Bruch nennt man nach dem Vorschlage von G. S. Ohm,[1]) dem Entdecker des fundamentalen in der obigen Gleichung enthaltenen Gesetzes, den Widerstand des Leiters. Wir erhalten demnach für die Intensität des Stromes die einfache Beziehung:

$$I = \frac{\psi_1 - \psi_0}{r}$$

und zwar ist der Widerstand r des Leiters seiner Länge direkt, seinem Querschnitt und dem Leitvermögen der Substanz, aus der er besteht, verkehrt proportional.

---

[1]) Ges. Abh. 14 ff.

Einteilung der Leiter.

Bekanntlich teilt man sämtliche Substanzen ein in Leiter und Nichtleiter der Elektrizität. Es wäre rationeller, von guten und schlechten Leitern der Elektrizität zu sprechen, denn es scheint in der Tat keine Substanz zu geben, welche die Elektrizität absolut nicht leitet.

Die guten Leiter pflegt man in zwei große Klassen einzuteilen:

a) Die Leiter erster Ordnung, welche die Elektrizität leiten, ohne irgendwelche Veränderung in ihrer chemischen Beschaffenheit zu erleiden.

Dieser Klasse gehören die Metalle und älteren Angaben entgegen auch die Metallegierungen an. Das Leitvermögen dieser Substanzen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab.

b) Die Leiter zweiter Ordnung, welche den Strom nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leiten können.

Das Leitvermögen dieser Substanzen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur zu.

Methoden zur Bestimmung des Leitungswiderstandes.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Leitungswiderstandes beruhen ausnahmslos auf dem Ohmschen Gesetz und der Ausdehnung, welche Kirchhoff diesem Gesetz in seinen Stromverzweigungsgesetzen gegeben hat. Nach diesen Gesetzen muß bei einer Verzweigung der Strombahn in jedem Knotenpunkt die Summe der Stromintensitäten gleich Null sein, wenn man die zu dem Knotenpunkt hinfließenden Ströme als positiv, die sich von demselben entfernenden als negativ in Rechnung zieht. Ferner muß in jedem geschlossenen Stromkreis die Summe der Produkte aus der Stromintensität mal dem Widerstand gleich sein der Summe der in dem betreffenden Stromkreis bestehenden Potentialdifferenzen.

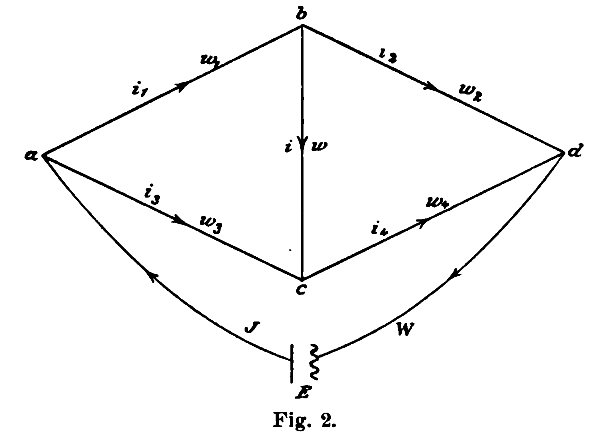


Fig. 2.

Denken wir uns einen Stromkreis, welcher ein Element von der elektromotorischen Kraft E enthält und von dem sich bei a, b, c, d neue Stromkreise abzweigen. Die betreffenden Stromintensitäten und Widerstände mögen die den einzelnen Stromzweigen beigeschriebenen Werte haben. Es ist dann für die beiden Verzweigungspunkte a und d offenbar:

$$I = i_1 + i_3 = i_2 + i_4$$

da:

$$I - i_1 - i_3 = I - i_2 - i_4 = o$$

sein muß. Für den Knotenpunkt b erhalten wir:

$$i_1 - i - i_2 = o \text{ also } i = i_1 - i_2$$

Das zweite Kirchhoffsche Gesetz liefert für den Stromkreis:

$$\begin{aligned} a\,b\,c &: i\,w + i_1 w_1 - i_3 w_3 = o \\ E\,a\,c\,d &: I\,W + i_3 w_3 + i_4 w_4 = E \\ c\,b\,d &: i\,w + i_4 w_4 - i_2 w_2 = o \\ E\,a\,b\,d &: I\,W + i_1 w_1 + i_2 w_2 = E. \end{aligned}$$

Durch Elimination von i_1, i_2, i_3, i_4 aus diesen Gleichungen erhält man:

$$i = I \frac{w_2 w_3 - w_1 w_4}{(w_1 + w_3)(w_2 + w_4) + w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)}$$

Richtet man nun den Apparat so ein, daß:

$$w_3 = w_4 \text{ und } i = o$$

ist, daß also in dem Zweige bc kein Strom fließt, was mit Hilfe eines in diesen Zweig eingeschalteten Strommessungsapparates leicht kontrolliert werden kann, so muß:

$$w_3 (w_2 - w_1) = o, \text{ d. h. } w_1 = w_2$$

sein. Wenn also w_1 den zu messenden, w_2 dagegen einen veränderlichen, jedoch seiner Größe nach stets bekannten Vergleichswiderstand bezeichnet, so ist der zu messende Widerstand dem Vergleichswiderstande gleich, sowie in bc die Stromintensität gleich Null ist. Dieses Prinzip ist in der sogenannten Wheatstoneschen Brücke zur Verwertung gekommen.

Bei den heute allgemein gebräuchlichen Apparaten für die Bestimmung des Leitungswiderstandes sind w_3 und w_4 durch einen Schleifkontakt veränderliche Widerstände. Ist also in dem sogenannten Brückendraht (bc) die Stromintensität gleich Null, so muß:

$$w_2 w_3 = w_1 w_4 \text{ oder } w_1 = w_2 \frac{w_3}{w_4}$$

sein. Es ist daher der Wert des Widerstandes w_1 durch Vergleich mit dem bekannten Widerstande w_2 zu ermitteln, wenn das Verhältnis $\frac{w_3}{w_4}$ bekannt ist. Dasselbe kann für einen Draht von durchwegs gleichmäßigem Widerstand gleich dem Verhältnis der Längen des Drahtes auf beiden Seiten des Schleifkontaktes gesetzt werden.

Die Messung von Widerständen bereitete große Schwierigkeiten, so lange es nicht gelang, einen zuverlässigen und leicht reproduzierbaren Normalwiderstand herzustellen. Dieses Problem wurde durch W. v. Siemens gelöst, welcher als Widerstandseinheit den Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 *m* Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei der Temperatur des schmelzenden Eises annahm, sowie auf diese Einheit bezogene Widerstandskästen herstellte.

Leiter erster Ordnung.

Bezüglich des Leitvermögens der Metalle mögen mit Übergehung älterer Angaben von Davy, Becquerel, Pouillet u. a., deren Zuverlässigkeit wegen der nicht ausreichenden Sorgfalt, welche man auf die Reindarstellung der Metalle verwendete, eine nur begrenzte sein kann, hier nur einige Zahlen angeführt werden, welche von Matthiessen[1]) im Vereine mit v. Bose für die reinen Metalle bestimmt worden sind. Diese beiden Forscher fanden:

---

[1]) Poggendorff, Annalen **115**, 353 (1862).

	λ(Hg = 1)	λ(Ag = 100)	λ_t
Silber (hart)	60·39	100	100—0·38287 t + 0·0009849 t^2
„ (weich)	65·64	108·74	
Kupfer (hart)	60·36	99·95	100—0·36701 t + 0·0009009 t^2
„ (weich)	61·70	102·21	
Gold (hart)	47·07	77·96	100—0·03675 t + 0·0008443 t^2
„ (weich)	47·92	79·33	
Zink	17·52	29·02	100—0·3705 t + 0·0008274 t^2
Kadmium	14·32	23·72	100—0·3687 t + 0·0007575 t^2
Zinn	7·56	12·36	100—0·3603 t + 0·0006136 t^2
Blei	5·02	8·32	100—0·3876 t + 0·0009146 t^2
Arsen	2·87	4·76	100—0·39 t + 0·0008879 t^2
Antimon	2·79	4·62	100—0·39826 t + 0·0010364 t^2
Wismut	0·75	1·25	100—0·35216 t + 0·0005728 t^2
Thallium	0·55	0·912	100—0·40264 t + 0·0008844 t^2
Eisen	—	—	100—0·51182 t + 0·0012915 t^2

In dieser Tabelle bezeichnet λ das Leitvermögen der Metalle bei 0° C., λ_t hingegen das Leitvermögen der Metalle bei t° C., das bei 0° C. gleich 100 gesetzt.

Die Zahlen erweisen, daß das Leitvermögen der Metalle ausnahmslos mit steigender Temperatur abnimmt. Man glaubte, daß diese Gesetzmäßigkeit für exzessive Temperatursteigerungen nicht mehr gelte, namentlich Lenz meinte, es träte ein Minimum der Leitfähigkeit ein, so daß dieselbe bei weiterer Temperatursteigerung zunähme. Das hat sich aber nicht bestätigt. William Siemens[1]) fand z. B. zwischen den absoluten Temperaturen T = 350 und T = 1000 für den Widerstand des Platin:

$$34369 \times 10^{-6}\, T^{1/2} + 216407 \times 10^{-8}\, T - 2413 \times 10^{-4}$$

also eine kontinuierliche Zunahme mit steigender Temperatur. Ebenso bestimmte Waltenhofen[2]) den Widerstand von Stahldrähten verglichen mit dem des Quecksilbers zu:

0·10 bei Zimmertemperatur
0·63 bei Dunkelrotglut,
0·76 bei Hellrotglut,
0·86 bei Weißglut

und Bucknell[3]) fand für Platin-Iridiumdrähte eine Zunahme des Widerstandes beim Erhitzen bis zur Weißglut.

Daß Änderungen der Struktur von bedeutendem Einfluß auf das Leitvermögen der Metalle sein können, ist durch die älteren Versuche von Mousson, Chwolson u. a. außer Zweifel gesetzt worden. Oberbeck[4]) fand, um ein besonders merkwürdiges Beispiel anzuführen, für Silberspiegel, die auf Glasplatten niedergeschlagen waren, zunächst ein abnorm geringes Leitvermögen, das mit der Zeit stetig zunahm, und oft nach zwei Jahren noch nicht sein Maximum erreicht hatte. Bezeichnet man die Zeit nach der Herstellung des Spiegels in Tagen gezählt mit t, so betrug z. B. der Widerstand eines aus ammoniakalischer Silberlösung durch Seignettesalz hergestellten Silberspiegels:

t	1	2	40	70	98	203	437	641
w	19·7	14·2	11·2	8·65	6·76	3·15	2·96	2·84

[1]) Wiedemann, Elektrizität I, 493.
[2]) Ibid. I, 494.
[3]) Ibid.
[4]) Wiedemann, Annalen **46**, 264 (1892); **47**, 353 (1893).

Das Silber hatte sich also offenbar zunächst in einer allotropen, schlecht leitenden Modifikation niedergeschlagen, die sich sehr langsam in die gewöhnliche, gut leitende Modifikation verwandelt. Auch die goldgelbe und blaugrüne von Cary Lea entdeckten Modifikationen des Silbers zeigen ein sehr geringes Leitvermögen, das mit der Zeit stetig zunimmt. Alle Einwirkungen, die nach Cary Lea geeignet sind, um die allotropen Modifikationen in gewöhnliches Silber zu verwandeln, wie Druck, starke Belichtung, Behandlung mit Säuren u. dgl. m., steigern auch das Leitvermögen.

Auch Änderungen der Temperatur können Strukturänderungen herbeiführen. Le Chatelier[1]) hat diese Annahme bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich gemacht durch die Beobachtung, daß der Widerstand der Metalle oberhalb ihrer letzten Umwandlungstemperatur linear mit der Temperatur steigt. Für reines Eisen liegt diese Temperatur oberhalb 850° C., für reines Nickel oberhalb 340° C. Mechanische Beimengungen wie Silicium oder Kohlenstoff, deren Partikeln zwischen die Metallteilchen eingebettet sind, verändern die Verhältnisse nicht wesentlich. Bei Legierungen hingegen treten die individuellen Eigenschaften der Metalle zurück und machen den mittleren Eigenschaften der Legierung Platz.

Bei sehr tiefen Temperaturen nähert sich der Widerstand der Metalle dem Werte Null. So fand v. Wroblewski[2]) für den in Siemenseinheiten ausgedrückten Widerstand einer Kupferrolle (w) bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

t	w
+ 100° C.	5·174 S.-E.
+ 21·4	3·934 „ „
0°	3·614 „ „
— 103	2·073 „ „
— 146	1·360 „ „
— 193	0·580 „ „
— 200	0·414 „ „

Darnach würde schon vor dem Erreichen des absoluten Nullpunktes der Temperatur der Widerstand der Kupferrolle auf Null herabgesunken sein.

Für weiches Eisen ergeben sich nach den Messungen von Dewar und Fleming[3]) die folgenden zusammengehörigen Werte für Temperatur und Widerstand:

t	w
100° C.	13777
0	8659
— 100	4010
— 182	1067
— 197	608

Die beiden zuletzt genannten Forscher resümieren die Ergebnisse ihrer für zahlreiche Metalle durchgeführten Messungen dahin, daß die Kurven, welche die Widerstände als Funktionen der Temperatur darstellen, ausnahmslos für den absoluten Nullpunkt der Temperatur den Widerstand Null andeuten.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß nach den Messungen von G. Wiedemann und Franz[4]) die Metalle dasselbe Leitvermögen für die Wärme wie für die Elektrizität haben. Es ergab sich z. B.:

---

[1]) Comptes rendus **112**, 40 (1891).
[2]) Wiedemann, Annalen **26**, 27 (1885).
[3]) Beibl. **17**, 214 (1893).
[4]) Poggendorff, Annalen **89**, 498 (1853).

	λ Wärme	λ Elektrizität
Silber	100	100
Kupfer	73·2	79·3
Gold	53·2	58·5
Eisen	11·9	13·0
Blei	8·4	10·7
Platin	8·4	10·3
Wismut	1·8	1·9

Diese Entdeckung wurde von Fr. Weber sowie von Tait in Zweifel gezogen, allein die Versuche von Kirchhoff und Hansemann[1]) sowie von Berget[2]) haben erwiesen, daß die von Wiedemann und Franz aufgedeckte Beziehung für Kupfer, Zink, Messing, Eisen, Zinn, Blei, Antimon und Quecksilber zweifellos besteht. Für das Eisen hatten Kirchhoff und Hansemann Abweichungen konstatiert, nach den Messungen von Berget fügt sich dieses Metall aber ebenfalls dem Gesetz.

Von den nicht metallischen Leitern erster Ordnung möge hier nur die Kohle etwas näher betrachtet werden.

Diamant und Holzkohle leiten die Elektrizität nicht, dagegen sind die graphitischen Modifikationen der Kohle Leiter. So fand Matthiessen:[3])

	Ag = 100
Graphit	0·0693—0·395
Gaskohle	0·0386
Bunsens Kohle	0·0029

Mit steigender Temperatur nimmt nach Matthiessen das Leitvermögen der Kohle zu. So fand er z. B. für eine Kohle, deren Leitvermögen bei 0° C. den Wert 0·0236 (Hg = 1) hatte, daß das letztere zwischen 0° C. und 140° C. um 0·00245 für jeden Grad Temperatursteigerung zunahm. Zu ähnlichen Resultaten sind Werner v. Siemens, Bergmann, Kemlein u. a. gekommen. In Übereinstimmung damit fanden auch Dewar und Fleming,[4]) daß die Kohle im Gegensatz zu den Metallen bei starker Abkühlung eine Zunahme des Widerstandes erkennen läßt. Es ergab sich z. B. für den Kohlenstab einer Bogenlampe bei den Temperaturen t der spezifische Widerstand w wie folgt:

t	w
100° C	3835
0	3953
— 80	4054
— 100	4079
— 182	4180

Wie man aus diesen Angaben sieht, stehen die leitenden Modifikationen der Kohle auf der Grenze zwischen den Leitern erster und zweiter Ordnung, denn während sie jedenfalls den Strom leiten, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, nimmt ihr Leitvermögen wie das der meisten Leiter zweiter Ordnung mit steigender Temperatur zu.

---

[1]) Wiedemann, Annalen **13**, 406 (1881).
[2]) Comptes rendus **110**, 76 (1890).
[3]) Poggendorff, Annalen **103**, 432 (1858).
[4]) L. c.

Die Art der Zersetzung chemischer Verbindungen durch den Strom.

Da, wie bereits hervorgehoben wurde, die Leiter zweiter Ordnung oder die Elektrolyte, wie man sie kurz zu nennen pflegt, den Strom nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung zu leiten vermögen, so ist es unerläßlich, daß wir uns erst über die Zersetzungsprodukte einiger der wichtigsten chemischen Verbindungen informieren, ehe wir das Leitvermögen der verschiedenen Elektrolyte näher besprechen.

In der Regel zerfallen die Elektrolyte unter dem Einfluß des Stromes in zwei Teilmolekeln oder Ionen, von denen das eine, das Anion, zu dem positiv geladenen Pole; das andere, das Kation, zu der negativ geladenen Polplatte wandert. Nach dem Vorschlage von Faraday, von dem diese ganze Nomenklatur herrührt, nennt man die beiden Polplatten die Elektroden der Zersetzungszelle, und zwar die positiv geladene die Anode, die negativ geladene die Kathode.

Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse bei der Elektrolyse der Salze der Schwermetalle.

Leitet man z. B. durch eine Lösung von Kupfersulfat den Strom, so scheidet sich an der Kathode kohärentes metallisches Kupfer ab, während an der Anode unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung Schwefelsäure frei wird. Bekanntlich hat die galvanische Abscheidung der Schwermetalle an der Kathode eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden, in der sogenannten Galvanoplastik, zur Reproduktion gestochener Platten, zur Verkupferung eiserner Gegenstände, zur galvanischen Versilberung und Vergoldung und was derartiger Anwendungen mehr sind.

Man kann den chemischen Vorgang bei der Elektrolyse des Kupfersulfates, die für die Elektrolyse aller Schwermetallsalze typisch ist, in der Weise auffassen, daß das Salz in die beiden Ionen

$$Cu \text{ und } SO_4$$

zerfällt. Das Kation scheidet sich metallisch ab, während sich das Anion mit dem Lösungswasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff umsetzt nach der Gleichung:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Die Vorgänge bei der Elektrolyse komplizieren sich nicht selten dadurch in erheblicher Weise, daß die primären Zersetzungsprodukte auf das Lösungswasser oder das gelöste Salz einwirken und zu sekundären, von dem Stromdurchgang unabhängigen chemischen Vorgängen Anlaß geben. So scheidet sich z. B. bei der Elektrolyse der Blei- und Mangansalze an der Anode kein Sauerstoff aus, sondern es entstehen dort die Superoxyde der betreffenden Metalle offenbar durch die Einwirkung des primär abgeschiedenen Sauerstoffes auf das gelöste Salz.

Auch das Kation kann unter Umständen auf das Lösungswasser einwirken. Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, daß die Sulfate der Alkalien zunächst in derselben Weise zerlegt werden wie die der Schwermetalle: in Metall als Kation, Schwefelsäure und Sauerstoff als Anion. Die Alkalimetalle setzen sich aber mit dem Lösungswasser alsbald zu Wasserstoff und dem betreffenden Alkalihydrat um. Man beobachtet daher an der Kathode eine Entwicklung von Wasserstoff und die Abscheidung der betreffenden Basis. Entzieht man das Alkalimetall der Einwirkung des Lösungswassers durch Amalgamation, indem man eine Quecksilberkathode verwendet, so erhält man das Amalgam des betreffenden Metalles.

Am eingehendsten ist die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure untersucht worden, die wir hier auch ausführlicher besprechen wollen, da sie ein vortreffliches Beispiel dafür bietet, wie mannigfaltig die Produkte der Elektrolyse je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen sein können.

Die verdünnte Schwefelsäure zerfällt unter normalen Verhältnissen in Wasserstoff als Kation, während an der Anode Sauerstoff entwickelt und Schwefelsäure regeneriert wird. Ist die Schwefelsäure konzentriert und hält man sie während der Elektrolyse auf höherer Temperatur, so kann unter Umständen die Wasserstoffentwicklung ganz ausbleiben. Die Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff reduziert.

Schon früh bemerkte man, daß die an den beiden Elektroden entwickelten Gasvolumina nicht immer in dem normalen Verhältnis

2 Volum Wasserstoff auf 1 Volum Sauerstoff

zu einander stehen, sondern daß Unregelmäßigkeiten auftreten, für die sich verschiedene Ursachen angeben lassen.

Es kommt hier zunächst die Okklusion der gasförmigen Zersetzungsprodukte durch die Elektroden in Betracht. Besonders der Wasserstoff wird von den meisten Metallen in ziemlich beträchtlicher Menge verschluckt. Palladiumschwamm nimmt nach den neuen Messungen von Mond, Ramsay und Shields[1]) etwa das 852fache seines Volumens an Wasserstoff auf, wovon etwa 98 % im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgegeben werden. Für 1 *gr* bei 0° C. okkludierten Wasserstoffes werden 4·64 Cal. entwickelt, und zwar bestätigten die oben genannten Experimentatoren die bereits von Favre gemachte Beobachtung, daß die einzelnen Anteile des Wasserstoffes unter gleicher Wärmeentwicklung okkludiert werden. Diese Wahrnehmung spricht ziemlich unzweideutig gegen die Entstehung einer bestimmten Verbindung von der Formel Pd_2 H, auf deren Existenz Hautefeuille aus anderen Instanzen geschlossen hatte.

Die Aufnahme des Sauerstoffes durch Palladium scheint im wesentlichen ein Oxydationsvorgang zu sein.

Auch Platin okkludiert bedeutende Mengen von Wasserstoff. Nach Mond, Ramsay und Shields[2]) werden bei 0° C. bei der Absorption des Wasserstoffes durch Platinmohr für jedes Gramm okkludierten Wasserstoffes

6·88 Cal.

entwickelt. Die älteren Angaben von Favre und Berthelot über diese Wärmetönung sind fehlerhaft, da das von ihnen benützte Platinmohr jedenfalls Sauerstoff enthielt. Es ist daher auch angesichts der großen Schwierigkeit, sauerstoffreies Platinmohr zu erhalten, nahezu unmöglich, die Absorptionswärme des Sauerstoffes mit voller Schärfe zu ermitteln. Als wahrscheinlichsten Wert geben die genannten englischen Forscher für die bei der Absorption von 1 *gr* Sauerstoff bei 0° C. entwickelte Wärmemenge

1·10 Cal.

an. Demnach würden bei der Absorption von 16 *gr* Sauerstoff 17·6 Cal. entwickelt werden. Dieser Wert stimmt — ob zufällig oder aus in der Natur des Vorganges begründeten Ursachen, mag vorläufig dahingestellt bleiben — merkwürdig genau mit der von Thomsen[3]) ermittelten Bildungswärme des Platinoxydulhydrates (17·9 Cal.) überein.

Nickelwürfel können bis zu dem 165fachen ihres eigenen Volumens an Wasserstoff okkludieren.

Die Gasaufnahme seitens der Metalle bei der Elektrolyse scheint überhaupt eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein. So hat Winteler[4]) nachgewiesen, daß

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **26**, 109 (1898).
[2]) Ibid. **25**, 657 (1898).
[3]) Thermochemische Untersuchungen **III**, 429.
[4]) Zeitschr. für Elektrochemie **4**, 338 (1898).

auch das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen bedeutende Wasserstoffmengen zu okkludieren vermag. In der folgenden Tabelle bezeichnet D die Dicke der elektrolytisch niedergeschlagenen Metallschicht, V das Volum des eingeschlossenen Gases bezogen auf das Volum des niedergeschlagenen Eisens als Einheit:

D	V
0·08 *mm*	97·7
0·125 „	23·0
0·14 „	21·2
0·27 „	20·6

Das relative Volum des eingeschlossenen Gases, das durch analytische Bestimmungen als hauptsächlich aus Wasserstoff bestehend erkannt wurde, ist also um so geringer, je dicker die niedergeschlagene Eisenschicht ist.

Auch von dem Kupfer konnte nachgewiesen werden, daß es nahezu das 3—5fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff zu okkludieren vermag.

Diese von Metallen okkludierten Gase zeigen in mancher Beziehung eine ganz besondere chemische Aktivität. Das hat z. B. Fredenhagen[1]) durch einen eleganten Versuch erwiesen. Die Oxydation eines Ferrosalzes zu einem Ferrisalze geht in saurer Lösung beim Durchleiten von molekularem Sauerstoff nur außerordentlich langsam vor sich. Ebenso ist die Reduktion eines Ferrisalzes zu einem Ferrosalz in saurer Lösung durch Wasserstoff sehr träge. Es genügt in beiden Fällen der Zusatz von fein zerteiltem Platin, am besten in Gestalt der Bredigschen Emulsion, um eine kräftige Wirkung einzuleiten.

Der von Platin oder Palladium okkludierte Wasserstoff wird durch Sauerstoff viel energischer oxydiert als gewöhnlicher Wasserstoff. Trocknet man eine mit Wasserstoff beladene Palladiumplatte ab und umwickelt sie mit Schießbaumwolle, so entzündet sich die letztere nach einiger Zeit — offenbar infolge der Wärmeentwicklung, die durch die Oxydation des okkludierten Wasserstoffes durch den atmosphärischen Sauerstoff verursacht wird. Es kann, wie Winteler beobachtet hat, in einem Knallgasvoltameter das Gasvolum konstant bleiben, trotzdem der Strom weiter fließt, da der von der Kathode okkludierte Wasserstoff durch den von der Anode her diffundierenden Sauerstoff kontinuierlich zu Wasser und Wasserstoffsuperoxyd verbrannt wird.

Auch Sauerstoff wird von der Platinanode okkludiert, doch ist das Defizit an diesem Gase, das man bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure beobachtet, überwiegend auf sekundäre chemische Vorgänge an der Anode zurückzuführen.

Zunächst entweicht ein kleiner Teil des Sauerstoffes als Ozon, und zwar ist die Menge des letzteren umso bedeutender, je tiefer die Temperatur und je dichter der Strom ist. Soret[2]) fand für die in 100 Cm^3 des entweichenden Sauerstoffes enthaltene Ozonmenge:

0·00009 *gr* bei 6° C
0·00027 „ bei — 13° C

Bei Anwendung sehr dichter Ströme und bei Abkühlung bis auf — 21° C. fand er, daß die Ozonmenge bis auf 2 % der entwickelten Sauerstoffmenge steigen kann.

Jedoch ist die Ozonmenge bei Einhaltung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen immer nur gering, weit stärkere Volumänderungen werden durch die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) sowie der von Berthelot[3]) entdeckten

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **29**, 396 (1902).
[2]) Poggendorff, Annalen **92**, 304 (1854).
[3]) Comptes rendus **86**, 74 (1878).

Überschwefelsäure hervorgerufen. Dieser merkwürdigen Säure, für deren Salze zuerst Marschall[1]) eine bequeme Darstellungsmethode aufgefunden hat, kommt die Zusammensetzung $H_2 S_2 O_8$ zu.

Die Bedingungen, die für die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd sowie von Überschwefelsäure besonders günstig sind, hat Richarz[2]) durch eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen festgestellt.

Richarz kühlte die zu elektrolysierende Säure stets auf 0°C. ab und benützte als Anode einen sehr feinen Platindraht, arbeitete also mit sehr dichten Strömen. Allein die Verteilung der Stromdichte bleibt während der Versuche nicht konstant, da sich die Lösung während der Elektrolyse an der Anode allmählich an Schwefelsäure anreichert. Daher die Verschiedenheit der Mengen von Überschwefelsäure, die unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedener Versuchsdauer entstehen. Bezeichnen wir die letztere mit t, so beträgt nach Richarz die bei der Elektrolyse einer Schwefelsäurelösung von dem spezifischen Gewicht 1·209 entstehende Menge von Überschwefelsäure:

t (Stunden)	Überschwefelsäure
0·25	2·13
0·50	6·55
0·75	10·56
1·00	14·94
1·25	18·25

Die Überschwefelsäure diffundiert langsam zu der Kathode hinüber und gibt infolge von Wasserstoffsuperoxydbildung zu einem Wasserstoffdefizit Anlaß.

Selbst wenn man den den Superoxyden entsprechenden Sauerstoff dem frei entwickelten hinzuaddiert, so bleibt immer noch ein Defizit gegenüber der der Stromintensität entsprechenden Menge. Dieses Defizit beträgt nach den Messungen von Richarz:

bei 0°C	2·11 — 2·43
„ 20°C	1·43
„ 50°C	0·77
„ 75°C	0·21

sinkt also bei steigender Temperatur. So lange es sich um geringe Stromintensitäten handelt, dürfte die Absorption des Sauerstoffes durch die verdünnte Schwefelsäure der Hauptgrund für dieses Defizit sein.

Bei zunehmender Stromdichte nehmen, wie Richarz in Übereinstimmung mit älteren Beobachtern fand, die Mengen des Ozons und der Überschwefelsäure zu. So fand Richarz z. B.:

Berechnetes Knallgasvolum	Disponibler Sauerstoff in Ozon	in Überschwefelsäure
285	1·1	45·60
197·1	0·61	34·00
136·4	0·26	24·70
90·02	0·11	16·25
51·36	0·04	8·58
22·43	nicht meßbar	2·32
11·23	nicht meßbar	0·40
7·25	nicht meßbar	0·03

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1891, 771—786.
[2]) Wiedemann, Annalen **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887).

Die Abhängigkeit der Mengen des entstandenen Ozons sowie der Überschwefelsäure und des Wasserstoffsuperoxyds von der Konzentration der elektrolysierten Schwefelsäure wird durch die folgenden Versuchsdaten von Richarz illustriert:

% Schwefelsäure	Ozon	Disponibler Sauerstoff Überschwefelsäure	Wasserstoffsuperoxyd
10·1	0·11	0·62	0
19·8	0·18	6·79	0
28·3	0·11	16·25	0
39·5	0·10	22·01	0
50·7	0·15	18·76	0
60·0	0·06	4·85	2·54
69·4	0·05	3·49	3·43
77·6	0·07	2·55	4·17
89·4	0·07	1·21	2·61

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß bei steigender Konzentration der elektrolysierten Säure die Menge der Überschwefelsäure stetig zunimmt, bis sie bei einer Konzentration von 40 % ein Maximum erreicht hat. Von da ab fällt die Menge der Überschwefelsäure und in dem Maße, wie diese Verbindung zurücktritt, treten zunehmende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, das bis dahin ganz fehlte, auf.

Wenn somit die Bedingungen für die Entstehung der einzelnen Produkte der Elektrolyse mit hinreichender Genauigkeit bekannt waren, so konnte man sich doch noch die verschiedenartigsten Vorstellungen über den chemischen Mechanismus bei ihrer Entstehung bilden. Die Mehrzahl der Physiker und Chemiker meinte, die primären Produkte der Elektrolyse seien Wasserstoff und Sauerstoff und durch eine sekundäre Oxydation des Wassers, beziehlich der Schwefelsäure entstünden Wasserstoffsuperoxyd, beziehlich Überschwefelsäure. Abgesehen davon, daß es sich nicht um die Elektrolyse des Wassers, sondern um die der verdünnten Schwefelsäure handelt, daß also die primären Ionen H und HSO_4, beziehlich H_2 und SO_4 sind, wurde die ältere Betrachtungsweise auch schon dadurch ganz unhaltbar, daß M. Traube[1]) die Unmöglichkeit einer Oxydation des Wassers nachwies. Wasserstoffsuperoxyd entsteht immer bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Wasserstoff oder einen autoxydablen Körper. Schüttelt man z. B. Zink mit lufthaltigem Wasser, so entstehen neben Zinkhydroxyd reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, offenbar nach der Gleichung:

$$Zn + 2\,H_2O + O_2 = Zn\,(OH)_2 + H_2O_2$$

Von einer Oxydation des Wassers kann hier um so weniger die Rede sein, als viel leichter oxydierbare Substanzen, z. B. Oxalsäure und Indigoschwefelsäure, dabei ganz intakt bleiben. Auch bedarf es für die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd keineswegs naszierenden Wasserstoffes. Schüttelt man ein mit Wasserstoff beladenes Platinblech oder Palladiumblech mit sauerstoffhaltigem Wasser, so lassen sich reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Auch hier ist eine Oxydation des Wassers vollkommen ausgeschlossen.

Die oben auseinandergesetzten Messungen von Richarz geben einen wichtigen Anhaltspunkt für die Aufklärung dieser etwas verwickelten Verhältnisse. Es ist wohl von vornherein unwahrscheinlich, daß das gleichzeitige Sinken der Mengen von Überschwefelsäure und Steigen der Mengen von Wasserstoffsuperoxyd auf einem

---

[1]) Gesammelte Abhandlungen 396 ff.

Zufall beruht, vielmehr wird der Gedanke nahegelegt, daß die Überschwefelsäure ein notwendiges Zwischenprodukt für die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes ist. Es ist denn auch durch Richarz und später in Übereinstimmung mit diesem durch M. Traube der Nachweis dafür erbracht worden, daß die Überschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure nicht existenzfähig ist, sondern daß sie unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Richarz elektrolysierte 40 prozentige Schwefelsäure und fand in Übereinstimmung mit seinen früheren Versuchen, daß sich reichliche Mengen von Überschwefelsäure, aber keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet hatten. Erhöhte er nun nach Unterbrechung des Stromes die Konzentration der elektrolysierten Säure durch Mischen mit reiner Schwefelsäure bis auf 70%, so fing die Überschwefelsäure an, sich zu zersetzen, und es traten mit der Zeit zunehmende Quantitäten von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung auf. So erhielt er bei einem Versuch, wenn wir mit t die Zeit nach der Mischung bezeichnen, für die Mengen des Wasserstoffsuperoxydes und der Überschwefelsäure:

t	H_2O_2	$H_2S_2O_8$	$\frac{H_2O_2}{H_2S_2O_8}$
0	0	1·39	0
1/2 Stunde . .	0·23	1·14	0·2
4 Stunden . .	0·92	0·39	2·4
1 Tag	0·87	0·27	3·2
3 Tage	0·66	0·17	3·9
7 Tage	1·18	0	∞

Mit dieser Beobachtung steht in vollkommenem Einklange die gleichfalls zuerst von Richarz hervorgehobene Tatsache, daß bei längerer Dauer der Elektrolyse, etwa nach drei Stunden, die Menge des Wasserstoffsuperoxydes nicht mehr zunimmt, wohl aber die der Überschwefelsäure. Überläßt man dann nach Unterbrechung des Stromes die Flüssigkeit sich selber, so bildet sich von neuem Wasserstoffsuperoxyd und die Überschwefelsäure verschwindet allmählich.

Nach alledem wird man wohl den Mechanismus der elektrolytischen Zerlegung der Schwefelsäure folgendermaßen zu deuten haben. Die Schwefelsäure zerfällt in nicht zu verdünnten Lösungen primär in die Ionen H und HSO_4. Das zuletzt genannte Anion setzt sich zum Teil mit dem Wasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff um nach der Gleichung:

$$2\,HSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O$$

zum Teile verbinden sich je zwei Anionen mit einander zu Überschwefelsäure, welche endlich in Schwefelsäure von mehr als 40% Gehalt zu Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure zerfällt nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = H_2O_2 + 2\,H_2SO_4$$

Bei der Elektrolyse organischer Säuren finden wir im großen und ganzen dieselben Verhältnisse wieder wie bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure, nur werden die Zersetzungen durch die Einwirkung des an der Anode entwickelten Sauerstoffes auf die leicht oxydierbaren Elektrolyte etwas komplizierter.

Verdünnte Ameisensäure zerlegt sich nach Bourgoin[1]) in Wasserstoff als Kation, Kohlensäure und Sauerstoff als Anion. Der Prozeß ist wahrscheinlich so aufzufassen, daß sich die Ameisensäure zunächst in Wasserstoff und das Anion CHO_2 zerlegt; das letztere verwandelt sich durch Einwirkung des Wassers in

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **14**, 181 (1868).

Ameisensäure und Sauerstoff. Dieser kommt nur zum Teile zur Entwicklung, zum Teil wird er zur Verbrennung der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser verbraucht.

Bei der Elektrolyse konzentrierter Auflösungen von Natriumformiat in Wasser erhielt Jahn[1]) nur Wasserstoff an der Kathode, Kohlensäure an der Anode, dagegen keinen Sauerstoff. Derselbe war vollständig zur Verbrennung der Ameisensäure verbraucht worden. Man könnte meinen, daß das primär an der Anode abgeschiedene Ion CHO_2 in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt. Diese Anschauung ist aber durch die von Bunge[2]) festgestellte Tatsache widerlegt, daß bei der Elektrolyse der Ameisensäre und ihrer Salze an der Anode kein Wasserstoff entwickelt wird.

Bei der Elektrolyse der verdünnten Essigsäure entweichen nach Bourgoin an der Anode Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure sowie Spuren von Kohlenwasserstoffen. Diese Zersetzungsprodukte sind zum größten Teile sekundär, wie die Untersuchungen von Kolbe[3]) und Bourgoin über die Elektrolyse wässeriger Kaliumacetatlösungen gelehrt haben. Die beiden Forscher fanden übereinstimmend, daß an der Kathode nur Wasserstoff entweicht, während an der Anode Kohlensäure, Äthan, nach Bourgoin kleine Mengen von Kohlenoxyd und nach Kolbe kleine Mengen von Methyläther und Methylacetat auftreten. Bei der Elektrolyse nahezu gesättigter Lösungen von Kaliumacetat bei 0° C unter Anwendung sehr wenig dichter Ströme erhielt Jahn ein vollkommen sauerstofffreies Gas, das nach der Entfernung der Kohlensäure nur Wasserstoff und Äthan enthielt.

Die primären Ionen des Kaliumacetates sind ohne Zweifel

$$K \text{ und } C_2H_3O_2$$

Das Anion kann nun entweder direkt zu Kohlensäure und Äthan zerfallen nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_3O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

oder es kann sich mit dem Lösungswasser zunächst in Essigsäure und Sauerstoff umsetzen:

$$2\,C_2H_3O_2 + H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + O$$

und die Essigsäure wird dann durch die Einwirkung des Sauerstoffes zum Teile in Äthan und Kohlensäure gespalten:

$$2\,C_2H_4O_2 + O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

zum Teile, wie wir bei einer späteren Gelegenheit sehen werden, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt

$$C_2H_4O_2 + O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Kaliumpropionat liefert nach Jahn bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen mit wenig dichten Strömen Wasserstoff, Äthylen und Kohlensäure. Das nach Analogie der Elektrolyse des Natriumacetates durch Zerfall des primären Ions $C_3H_5O_2$ nach der Gleichung

$$2\,C_3H_5O_2 = C_4H_{10} + 2\,CO_2$$

zu erwartende Butan entsteht nur in ganz untergeordneten Mengen und verschwindet bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen vollständig.

Sehr eingehend ist die Elektrolyse der Fettsäuren von Jul. Petersen[4]) untersucht worden. Dabei hat sich unter anderem das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß isomere Säuren wesentlich verschiedene Zersetzungsprodukte liefern können.

---

[1]) Wiedemann, Annalen **37**, 408 (1889).
[2]) Journ. der russ. chem. Ges. **12**, 415 (1881).
[3]) Journ. für prakt. Chemie, N. F. **4**, 46 (1871).
[4]) Zeitschr. für physik. Chemie **33**, 99, 295 (1900).

So liefert das Kaliumsalz der Isovaleriansäure Diisobutyl, den Isovaleriansäureester des Trimethylkarbinol, Isobutylaldehyd und Trimethylkarbinol, letzteres offenbar infolge von Verseifung des ursprünglich gebildeten Esters. In den an den Elektroden entwickelten Gasen fand sich neben Wasserstoff und sehr geringen Mengen von Sauerstoff Isobutylen und β-Butylen.

Das Kalisalz der normalen Valeriansäure lieferte normales Oktan, Butylvalerat und Butylalkohol neben kleinen Mengen von Butylaldehyd, die offenbar einer Oxydation des Alkohols ihre Entstehung verdankten. In dem Gase fanden sich neben Wasserstoff noch unbedeutende Mengen von normalem Butylen.

Das Kalisalz der Trimethylessigsäure endlich liefert keinen Ester, wohl aber Paraffine, deren Trennung nicht gelang. Außerdem war Trimethylkarbinol nachweisbar. In den Gasen wurden Isobutylen und β-Butylen aufgefunden.

Kaliumoxalat liefert bei der Elektrolyse konzentrierterer Lösungen nur Wasserstoff und Kohlensäure, und zwar nach den Bestimmungen von Jahn von der letzteren genau so viel, als bei vollständigem Gebrauch des disponiblen Sauerstoffes zur Verbrennung der Oxalsäure erwartet werden mußte.

Elektrolysiert man Natriumsuccinat, so entstehen nach Kekulé[1]) an der Kathode Ätznatron und Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure und Äthylen. Die beiden letzteren Gase sind offenbar das Produkt des Zerfalles des primär abgeschiedenen Anions

$$COO - C_2H_4 - COO$$

Die Elektrolyse der Estersalze zweibasischer organischer Säuren ist von Crum Brown und Walker[2]) zu interessanten Synthesen verwendet worden, auf die zum Schluß dieser Betrachtung noch hingewiesen werden möge.

Elektrolysiert man zwischen Platinelektroden mit möglichst dichten Strömen an der Anode das Äthylkaliumsalz der Malonsäure:

$$C_2H_5 - COO - CH_2 - COO\,K$$

in konzentrierter Lösung, so bilden sich reichliche Mengen des Bernsteinsäureäthylesters

$$C_2H_5 - COO - C_2H_4 - COOC_2H_5$$

Das Estersalz der Bernsteinsäure gab bei gleicher Behandlung den Äthylester der Adipinsäure, das Estersalz der Glutarsäure den Ester der Korksäure, das Estersalz der Korksäure den Ester der Dodekandikarbonsäure usf. Der Mechanismus dieser Synthesen ist vollkommen durchsichtig. Das Estersalz der Malonsäure z. B. zerfällt in:

$$K \text{ und } COO - CH_2 - COO\,C_2H_5$$

und zwei Anionen kondensieren sich unter Abspaltung von Kohlensäure zu

$$C_2H_5 - COO - C_2H_4 - COO\,C_2H_5$$

Die geschilderte synthetische Methode scheint in ihrer Anwendbarkeit auf die gesättigten Säuren beschränkt zu sein. Bei der Elektrolyse der Estersalze ungesättigter und aromatischer Säuren entstehen nur Oxydationsprodukte. Ebenso liefert das Äthylkaliumsalz der Oxalsäure nur Kohlensäure und Äthylen, dasselbe wird also seiner überwiegenden Menge nach verbrannt.

---

[1]) Liebigs Annalen **131**, 79 (1864).
[2]) Ibid. **201**, 107 (1891).

Das Faradaysche Gesetz.

Wir müssen nunmehr die weitere Frage zu beantworten suchen, in welchem Zusammenhange die Menge der an den beiden Elektroden abgeschiedenen Ionen zu der Menge der den Leiter durchfließenden Elektrizität steht.

Es ist auffallend, daß man sich diese Frage von fundamentaler Wichtigkeit verhältnismäßig spät vorgelegt hat. Die Erklärung dafür ist wohl in dem Umstande zu suchen, daß die genaue Messung der Stromintensitäten lange mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Wir werden alsbald sehen, durch welchen in seiner Einfachheit genialen Kunstgriff Faraday diese Schwierigkeiten umging.

Die erste Gesetzmäßigkeit, die Faraday[1]) bei seinen grundlegenden Untersuchungen auffand, war, daß die an den Elektroden abgeschiedenen Ionenmengen direkt proportional sind der die elektrolytische Lösung durchströmenden Elektrizitätsmenge. Wir bezeichneten als Intensität des Stromes die Menge der den Leiter während der Zeiteinheit durchfließenden Elektrizität. Die gesamte den Leiter durchfließende Elektrizitätsmenge wird also durch das Produkt aus der Stromintensität mal der Dauer des Stromschlusses gegeben sein. Die aus einem Elektrolyten abgeschiedene Ionenmenge wird also immer dem Produkt aus der Stromintensität und der Dauer des Stromschlusses proportional sein.

Wir wollen auf einige experimentelle Belege für die Richtigkeit dieses Gesetzes etwas näher eingehen.

Buff[2]) leitete während gleich langer Zeiten Ströme von verschiedener Intensität durch eine Lösung von Silbernitrat, die sich zwischen Silberelektroden befand. Die gewünschten Änderungen der Stromintensität führte er dadurch herbei, daß er in den Stromkreis verschiedene Drahtlängen von so großem Widerstande einschaltete, daß die übrigen Widerstände dagegen zu vernachlässigen waren. Die Widerstände der genannten Drähte verhielten sich zu einander wie

$$4 : 2 : 1$$

so daß sich also gemäß dem Ohmschen Gesetz bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft die Stromintensitäten wie

$$1 : 2 : 4$$

verhalten mußten. Die Intensität der Zersetzung, welcher die Silberlösung beim Hindurchleiten dieser verschieden intensiven Ströme unterlag, wurde durch Abwägen der während einer bestimmten Zeit an der Kathode abgeschiedenen Silbermenge gemessen. So erhielt er:

Stromintensität	Während 6000 Minuten abgeschiedene Silbermenge in Milligrammen
1	130·93 130·50
2	258·78 259·17
4	518·33

Die abgeschiedenen Silbermengen sind also der Stromintensität proportional.

Es ist des weiteren schon von Faraday erwiesen worden, daß die Menge des von einem bestimmten Strome zersetzten Elektrolyten ganz unabhängig von der Konzentration der elektrolysierten Lösung ist. Auch Buff hat diesen Satz bei seinen

[1]) Exp. Res. Ser. 3 § 377; 7, 783ff.

[2]) Annalen der Chem. und Pharm. 85, 1 (1853).

Untersuchungen bestätigt gefunden. Er elektrolysierte durch denselben Strom zwei Silberlösungen, von denen die eine 25 *mgr*, die andere 10 *mgr* Silbernitrat im Kubikzentimeter der Lösung enthielt. Es ergab sich, daß die an den Kathoden abgeschiedenen Silbermengen gleich groß waren:

124·66 *mgr* aus der konzentrierteren } Lösung
124·16 „ „ „ verdünnteren }

Auch die Größe der Elektroden ist für die Menge der abgeschiedenen Ionen vollkommen ohne Belang. Faraday benützte, um diesen Punkt aufzuklären, drei Zersetzungszellen mit verschieden großen Platinelektroden, die mit angesäuertem Wasser beschickt waren. Die während gleicher Zeiträume durch denselben Strom entwickelten Gasmengen waren in den drei Zellen gleich groß.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Menge des zersetzten Elektrolyten unabhängig von der Konzentration der Lösung sowie von der Größe der Elektroden allein durch die Intensität des Stromes und die Dauer des Stromschlusses bedingt ist, daß man also umgekehrt die Menge des während einer bestimmten Zeit zersetzten Elektrolyten als ein Maß für die Intensität des Stromes benützen kann. Man hat diesen Vorschlag Faradays in der Tat allgemein akzeptiert, sei es, daß man angesäuertes Wasser zersetzt und die Menge des entwickelten Knallgases bestimmt, oder daß man ein gelöstes Metallsalz wie Kupfersulfat oder Silbernitrat der Einwirkung des auf seine Intensität zu prüfenden Stromes unterzieht und die an der Kathode abgeschiedene Metallmenge wägt. Wir kommen auf diese chemischen Strommesser, die sogenannten Voltameter, später noch einmal zurück.

Faraday bestimmte nun des weiteren die Intensität der Zersetzung, welche verschiedene Elektrolyten durch gleich starke Ströme erleiden. Er bediente sich, um die direkte Messung der Stromintensitäten zu umgehen, des Kunstgriffes, daß er die mit verschiedenen Elektrolyten beschickten Zersetzungszellen hinter einander in denselben Stromkreis einschaltete, so daß alle von demselben Strome durchflossen waren. So fand er z. B. bei der gleichzeitigen Zerlegung von angesäuertem Wasser und Stannochlorid, daß sich die Menge des zersetzten Wassers und des an der Kathode der zweiten Zersetzungszelle abgeschiedenen Zinnes zu einander verhielten wie:

$$18 : 117{\cdot}06$$

es hatte sich also während der Zersetzung eines Molekulargewichtes Wasser angenähert ein Atomgewicht Zinn (118) aus dem Stannochlorid abgeschieden. Bei einem analogen Versuch mit geschmolzenem Bleichlorid fand er, daß während der Zersetzung eines Molekulargewichtes Wasser in der ersten Zersetzungszelle 201·7 Gewichtsteile Blei in der zweiten Zersetzungszelle abgeschieden wurden. Aus geschmolzenem Bleiborat schied diese Elektrizitätsmenge 202·58 Gewichtsteile Blei ab, also in beiden Fällen sehr angenähert ein Atomgewicht des Metalles (207). Vergleichen wir die bei diesen Versuchen abgeschiedenen Metallmengen mit der Menge des durch dieselbe Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Wasserstoffes, so finden wir, daß dieselben sich verhalten wie

$$1 : 58{\cdot}53 : 101$$

dieselben sind also sehr angenähert chemisch äquivalent.

Es ergab sich damit für Faraday das weitere Problem, ob dieselbe wichtige Beziehung zwischen dem chemischen und dem elektrischen Äquivalentgewicht, wenn man so sagen darf, auch für die an der Anode abgeschiedenen Salzbestandteite gilt.

Die von ihm zur Entscheidung dieser Frage angewendete Untersuchungsmethode ist typisch geworden. Sie besteht darin, die Anode aus dem in dem Elek-

trolyt enthaltenen Metall herzustellen, so daß das Anion durch Auflösen einer bestimmten Metallmenge das ursprüngliche Salz wieder herstellen kann. Sind nun die zur Abscheidung kommenden Mengen des Anion und des Kation einander äquivalent, so muß, wie unmittelbar einleuchtet, die an der Kathode abgeschiedene Metallmenge der an der Anode aufgelösten gleich sein.

Faraday elektrolysierte geschmolzenes Silberchlorid, Bleichlorid und Bleijodid zwischen Silber, beziehlich Bleielektroden und fand ausnahmslos, daß sich an der Kathode genau so viel Metall abschied, als an der Anode aufgelöst wurde, und zwar waren auch hier die durch gleiche Elektrizitätsmengen ausgefällten, beziehlich aufgelösten Metallmengen einander äquivalent.

Diese Entdeckungen von Faraday, deren Bedeutung eine ganz fundamentale ist, haben so zahlreiche Experimentatoren geprüft und wieder geprüft, daß bei der vollständigen Übereinstimmung sämtlicher Resultate an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann.

Einige Beispiele mögen genügen. Hittorf fand bei seinen später eingehend zu besprechenden Untersuchungen bei der gleichzeitigen Elektrolyse des Kupfersulfates und des Silbernitrates:

Abgeschiedene Silbermenge . . 1·008 *gr*
„ Kupfermenge . 0·2975 „

während die der ausgeschiedenen Silbermenge äquivalente Kupfermenge 0·2955 *gr* beträgt. Eben derselbe fand bei der Elektrolyse des Eisensulfates:

Abgeschiedene Silbermenge . . 3·672 *gr*
„ Eisenmenge . . 0·9542 „

Die aus den Äquivalentgewichten von Silber und Eisen berechnete Eisenmenge beträgt 0·9537 *gr*.

Bei der Elektrolyse des Zinksulfates ergab sich:

Abgeschiedene Silbermenge . . 0·6595 *gr*
„ Zinkmenge . . 0·1996 „

während gemäß dem Faradayschen Gesetz 0·1984 *gr* Zink hätten abgeschieden werden müssen.

Um einige neuere Versuche anzuführen, sei erwähnt, daß Vanni[1]) für das Verhältnis der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Kupfer- und Silbermengen fand:

Versuchsdauer	Kupfer	Silber	$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Silber}}$
1 Stunde	0·3448 *gr*	1·1740 *gr*	0·2937
2 Stunden	0·5397 „	1·8360 „	0·2936

Im Mittel sämtlicher Versuche ergab sich:

$$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Silber}} = 0{\cdot}2938$$

während sich dasselbe Verhältnis aus den Äquivalentgewichten der beiden Metalle zu:

$$\frac{31{\cdot}8}{107{\cdot}93} = 0{\cdot}2946$$

berechnet.

[1]) Wiedemann, Annalen **44**, 214 (1891).

Eine merkwürdige Bestätigung des Faradayschen Gesetzes hat J. Bernfeld[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen über Schwefelmetallelektroden erbracht. Elektrolysiert man eine Älkalilösung mit Bleiglanz als Kathode, so entsteht an der Kathode Alkalisulfid und Blei bleibt zurück. Dieser Prozeß verläuft vollkommen konform dem Faradayschen Gesetz: die in die Lösung übertretende Schwefelmenge, so wie die in der Kathode zurückbleibende Bleimenge sind der in einem gleichzeitig eingeschalteten Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfermenge äquivalent. Es wurde gefunden:

Im Voltameter abgeschiedene Kupfermenge	Schwefel in der Lösung gefunden	Schwefel in der Lösung berechnet	Blei in der Kathode gefunden	Blei in der Kathode berechnet
0·651 *gr*	0·332 *gr*	0·330 *gr*	2·151 *gr*	2·127 *gr*
0·575 „	0·290 „	0·291 „	1·894 „	1·880 „

Auch für die Äquivalenz des Kation und des Anion ließen sich aus den Versuchsergebnissen von Hittorf zahlreiche Belege anführen. Wir wollen einige diesbezügliche Versuche von Daniell besprechen, die, wenn sie auch weniger genau sind, doch ein gewisses historisches Interesse bieten.

Daniell[2]) elektrolysierte eine Lösung von Natriumchlorid in einem Voltameter, das eine Zinnplatte als Anode hatte. Er fand, daß, während an der Kathode 16 Gewichtsteile Ätznatron entstanden, von der Anode 29·7 Gewichtsteile Zinn in Lösung gegangen waren. Es verhielt sich also die Menge des entstandenen Natriumoxydes zu der Menge des aufgelösten Zinn sehr angenähert wie das Molekulargewicht des Natriumoxydes zu dem Atomgewicht des Zinn. Es ist nämlich:

$$62 : 16 = 115{\cdot}1 : 29{\cdot}7$$
$$\text{statt} \quad = 118{\cdot}0 : 29{\cdot}7$$

Bei der Elektrolyse des Natriumsulfates fand er, daß sich an der Kathode 15·2 Gewichtsteile Ätznatron abgeschieden hatten, denen 19·61 Gewichtsteile Schwefelsäure äquivalent wären. Dieselben mußten sich also an der Anode vorfinden, falls der Strom wirklich äquivalente Mengen der beiden Ionen an den beiden Elektroden abscheidet. Daniell fand in der Tat bei der Untersuchung der Lösung an der Anode, daß dieselbe 19·2 Gewichtsteile, d. h. eine mit der Theorie sehr angenähert übereinstimmende Menge von Schwefelsäure enthielt.

Das Faradaysche Gesetz hat sich also auch nach dieser Richtung hin vollkommen bestätigt.

Allein wir dürfen nicht verkennen, daß die von uns bisher betrachteten Verbindungen alle ein und demselben Typus angehören. Es sind nämlich Salze von Metallen, deren Oxyde nach den älteren Äquivalentgewichten die Formel M O haben, deren Salze also je ein Äquivalent des Kation und des Anion enthalten. Es kann demnach immer noch als zweifelhaft erscheinen, ob Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht diesem einfachen Typus entspricht, in denen also Multipla der Äquivalente enthalten sind, sich in derselben Weise zerlegen oder nicht. Faraday selber meinte, die zuletzt genannten Salze wären keine Elektrolyte, es könnten, wie er sich ausdrückte, die Ionen nur in gleich vielen Äquivalenten wandern, aber nie in Vielfachen derselben. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Meinung des großen Forschers eine irrige war, zahlreiche Verbindungen, welche Vielfache der Äquivalente enthalten, haben sich als Elektrolyte erwiesen, und zwar geht ihre Zersetzung dem Faradayschen Gesetze gemäß vor sich.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 46 (1898).
[2]) Poggendorff, Annalen, Ergänzungsband I, 565 (1842).

E. Becquerel[1]) elektrolysierte in Zersetzungszellen mit Kupferanoden Kupferchlorid ($Cu\,Cl_2$), Ferrichlorid ($Fe\,Cl_3$), Zinnchlorid ($Sn\,Cl_4$) und Antimonpentachlorid ($Sb\,Cl_5$). Gleichzeitig mit den diese Verbindungen enthaltenden Zersetzungszellen wurde ein mit angesäuertem Wasser beschicktes Voltameter in denselben Stromkreis eingeschaltet, um die Intensität des Stromes messen zu können. Der Gewichtsverlust der Kupferanoden wurde zur Bestimmung der Menge des durch den Strom ausgeschiedenen Chlor benützt. Die Resultate der Versuche waren:

	Kupferverlust an der Anode	Ausgeschiedene Chlormenge gefunden	Ausgeschiedene Chlormenge berechnet	Im Voltameter zersetzte Wassermenge
$Cu\,Cl_2$ . .	23 *mgr*	12·9 *mgr*	11·1 *mgr*	2·83 *mgr*
$Fe\,Cl_3$ . .	18 „	10·0 „	9·2 „	2·34 „
$Sn\,Cl_4$ . .	16 „	9·0 „	9·2 „	2·34 „
$Sb\,Cl_5$ . .	24 „	13·2 „	13·5 „	3·44 „

Ein Vergleich der gefundenen und der berechneten Chlormengen ergibt, daß die letzteren der zersetzten Wassermenge äquivalent sind, woraus hervorgeht, daß sich an der Kathode nur Bruchteile der Äquivalente der betreffenden Metalle abscheiden können.

Enthalten zwei Salze äquivalente Mengen von Chlor oder einem anderen Anion, dagegen Vielfache der Äquivalente an Metall, so werden die Mengen der abgeschiedenen Anionen einander äquivalent sein, die Kationen dagegen müssen sich in denselben Vielfachen der Äquivalente abscheiden, nach welchen sie in den elektrolysierten Salzen enthalten waren. Elektrolysiert man z. B. Eisenchlorür ($Fe\,Cl_2$) und Kupferchlorür ($Cu_2\,Cl_2$), so wird sich aus beiden bei gleicher Stromintensität und gleicher Dauer des Stromschlusses dieselbe Chlormenge abscheiden. Berechnet man aber die der gleichzeitig zersetzten Wassermenge äquivalente Metallmenge, so wird dieselbe, die Richtigkeit unserer Schlußfolgerung vorausgesetzt, für das Eisenchlorür mit der tatsächlich abgeschiedenen Metallmenge übereinstimmen, für das Kupferchlorür dagegen die Hälfte der abgeschiedenen Metallmenge betragen. Becquerel fand in der Tat bei der Elektrolyse der beiden genannten Salze:

	Zersetzte Wassermenge	Abgeschiedene Metallmenge berechnet	Abgeschiedene Metallmenge gefunden
$Fe\,Cl_2$ . .	1·5 *mgr*	4·6 *mgr*	5·0 *mgr*
$Cu_2\,Cl_2$ . .	1·93 „	6·78 „	13·5 „

Aus demselben Grunde müßte die bei der Elektrolyse des Antimonchlorides abgeschiedene Antimonmenge zwei Drittel der aus der gleichzeitig zersetzten Wassermenge berechneten sein. Becquerel fand in der Tat:

	Zersetzte Wassermenge	Ausgeschiedene Antimonmenge berechnet	Ausgeschiedene Antimonmenge gefunden
$Sb\,Cl_3$ . .	11·0 *mgr*	78·80 *mgr*	51·5 *mgr*
	1·29 „	9·20 „	6·0 „

Die chemische Zusammensetzung des Anion ist dabei natürlich ganz ohne Belang. Becquerel fand z. B. bei der gleichzeitigen Elektrolyse von Kupfernitrat in wässeriger Lösung und Kupferoxydul in ammoniakalischer Lösung für die aus der ersteren ausgeschiedene Kupfermenge:

2·5 beziehlich 15 *mgr*

während aus der Kupferoxydullösung:

5 beziehlich 30 *mgr*

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] 11, 162, 244 (1844).

Kupfer zur Abscheidung gekommen waren. Ebenso fand er beim Hindurchleiten desselben Stromes durch eine Lösung von Kupfernitrat und von unterschwefligsaurem Kupferoxydul für die bei gleicher Dauer der Einwirkung ausgeschiedene Kupfermenge:

aus dem Oxydsalz . . . . . 26 *mgr*
" " Oxydulsalz . . . . 53 "

Es ist also durch diese Versuche entgegen der Ansicht von Faraday nicht allein nachgewiesen, daß die Verbindungen, welche Vielfache der Äquivalente enthalten, Elektrolyte sein können, sondern daß die Zersetzung derselben auch dem elektrolytischen Gesetze von Faraday folgt, insofern gleich starke Ströme in gleichen Zeiträumen äquivalente Mengen der Anionen und die entsprechenden Mengen der Kationen abscheiden.

Suchen wir nach einer allgemeinen Fassung des Faradayschen Gesetzes, so gehen wir am besten von dem eleganten, von A. W. v. Hofmann angegebenen Vorlesungsversuche über die gleichzeitige Elektrolyse des Chlorwasserstoffes, des Wassers und des Ammoniaks aus. Die aus den drei Verbindungen abgeschiedenen Wasserstoffvolumina sind gleich groß, die Volumina des gleichzeitig ausgeschiedenen Stickstoffes, Sauerstoffes und Chlores verhalten sich unter einander wie

1 : 2 : 3

Betrachten wir nun die Formeln der drei elektrolysierten Verbindungen:

H — Cl; $\frac{H}{H}>O$; H, H, H — N

so werden wir aus der Gleichheit der aus denselben abgeschiedenen Wasserstoffvolumina folgern müssen, daß:

derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl von Valenzen zu lösen vermag,

womit implicite das Gesetz ausgesprochen ist, daß jede Valenzstelle Trägerin einer Elektrizitätsmenge ist, die für sämtliche Elektrolyte gleich groß sein muß.

Nicht allein der oben erwähnte Hofmannsche Versuch, sondern sämtliche im Verlaufe der obigen Auseinandersetzungen erwähnten Erscheinungen finden durch diese Fassung des Gesetzes eine einfache, ungezwungene Deutung. Einige Beispiele werden zur vollkommenen Erläuterung des Gesetzes genügen. Wir sahen, daß dieselbe Elektrizitätsmenge aus Kupferchlorür die doppelte Kupfermenge ausschied wie aus Kupferchlorid. Betrachten wir die Formeln dieser beiden Verbindungen

Cu — Cl
|
Cu — Cl; Cu<Cl, Cl

so kann uns das nicht wundernehmen, denn durch die Lösung der beiden Chlorvalenzen werden aus dem Kupferchlorür zwei Atome Kupfer in Freiheit gesetzt, während im Kupferchlorid die beiden Chlorvalenzen durch ein Kupferatom gesättigt waren.

Elektrolysiert man gleichzeitig die Verbindungen

Ag — Cl; $Fe<\frac{Cl}{Cl}$; Sb(—Cl, —Cl, —Cl); Sn(—Cl, —Cl, —Cl, —Cl)

so ist der Befund der Becquerelschen Versuche, daß während sich ein Atomgewicht Silber abscheidet, nur ein halbes Atomgewicht Eisen, ein Drittel Atom-

gewicht Antimon und ein Viertel Atomgewicht Zinn in Freiheit gesetzt wird, aus den Formeln unmittelbar verständlich.

Faradays elektrolytisches Gesetz, welches Hittorf mit Recht eine der wichtigsten Entdeckungen des verflossenen Jahrhunderts genannt hat, unterlag anfangs mannigfachen Bedenken und Anzweiflungen. Martens, de la Rive, Schönbein, Jacobi u. a. hielten es nicht für streng gültig und erhoben namentlich den Einwand, der Grad der Zersetzung eines Elektrolyten sei von der Konzentration der angewendeten Lösung abhängig. Dieser Einwand ist durch die oben besprochenen Versuche von Buff mit verschieden konzentrierten Silberlösungen widerlegt. Bedenklicher war es, daß Faraday selber im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit seines Gesetzes namentlich für sehr schwache Ströme erhob, insofern er die Möglichkeit einer metallischen, also von keiner Zersetzung begleiteten Stromleitung durch die Elektrolyte nicht in Abrede stellte. Allein auch dieser Zweifel wurde durch die Versuche von Buff[1]) zerstreut, selbst für die schwächsten Ströme behält das Gesetz seine volle Gültigkeit.

Buff elektrolysierte eine Silbernitratlösung (25 *mgr* $AgNO_3$ in 1 cm^3 der Lösung) zwischen Silberelektroden und bestimmte sowohl die Gewichtszunahme der Kathode als die Gewichtsabnahme der Anode. Der ohnehin schon sehr schwache Strom seiner kleinen Batterie wurde noch zum Überfluß durch die Einschaltung eines Widerstandes geschwächt. Zwei mit diesem Strome angestellte Versuche ergaben:

I.

Gewichtszunahme der Kathode . . . . . 266·6 *mgr*
Gewichtsabnahme der Anode . . . . . . 267·0 „

II.

Gewichtszunahme der Kathode . . . . . 267·4 *mgr*
Gewichtsabnahme der Anode . . . . . . 267·6 „

Die Versuche verliefen also dem Gesetze entsprechend und wenn wir hinzufügen, daß der Strom zur Abscheidung der angeführten Silbermengen 9 Tage brauchte, so wird man sich auch über die geringe Intensität desselben eine Vorstellung bilden können.

Buff prüfte das Gesetz noch in einer anderen Weise. Er schaltete in denselben Stromkreis eine mit Silbernitrat beschickte Zersetzungszelle sowie ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure. Durch beide ließ er den Strom seiner kleinen Batterie während 15 Stunden und 22 Minuten zirkulieren und bestimmte die an der Kathode der ersten Zersetzungszelle abgeschiedene sowie die an der Anode des Voltameters aufgelöste Silbermenge. Er fand für die erstere 47·1 *mgr*, für die letztere 47·5 *mgr*, also ganz dem elektrolytischen Gesetz entsprechend.

Myers[2]) gelang es, die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes selbst für die außerordentlich schwachen Ströme zu erweisen, die durch Reibungselektrizität hervorgerufen werden können. Myers elektrolysierte in drei hintereinander geschalteten Zersetzungszellen verdünnte Schwefelsäure, gelöstes Kupfersulfat und gelöstes Silbernitrat durch den Strom einer Töplerschen Influenzmaschine. Es ergaben sich für die in gleichen Zeiträumen abgeschiedenen Mengen der Ionen:

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmazie **94**, 15 (1855).
[2]) Wiedemann, Annalen **55**, 297 (1895).

Zeit in Minuten	Ausgeschiedene Menge Wasserstoff	Silber	Kupfer	Stromstärke in Amp.
440	0·0000852	0·00916	0·00269	$3{\cdot}104 \times 10^{-4}$
360	0·0000673	0·00726	0·00214	$3{\cdot}004 \times 10^{-4}$
484	0·0000823	0·00883	0·00258	$2{\cdot}723 \times 10^{-4}$

Daraus berechnet sich die während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit abgeschiedene Kationenmenge zu:

	Wasserstoff	Silber	Kupfer
	0·01039	1·117	0·328
	0·01037	1·118	0·330
	0·01040	1·116	0·326
Mittel	0·01038	1·117	0·328

während nach dem Faradayschen Gesetz hätte gefunden werden sollen:

0·01039 für Wasserstoff
1·1181 für Silber
0·3284 für Kupfer.

Also auch für die sehr schwachen Ströme elektrostatischen Ursprunges ist das Faradaysche Gesetz mit aller Schärfe gültig.

Endlich mögen noch die sorgfältigen Messungen von Th. W. Richards und Stull[1]) Erwähnung finden, durch welche mit einer bisher kaum erreichten Genauigkeit der Nachweis dafür erbracht wurde, daß der physikalische Zustand, in dem sich der zu zersetzende Elektrolyt befindet, für die Intensität der Zersetzung ohne jeden Belang ist. Die genannten Forscher elektrolysierten durch denselben Strom Silbernitrat in wässerigen Lösungen von 20° C und in Schmelzen mit Kaliumnitrat und Natriumnitrat, deren Temperatur 250° bis 260° C betrug. Es ergab sich bei drei mit allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuchen, daß sich aus der kalten wässerigen Lösung genau dieselbe Silbermenge ausschied wie aus der heißen Schmelze:

Abgeschiedene Silbermenge aus der Lösung bei 20° C	aus der Schmelze bei 260° C
1·14916	1·14919
1·12185	1·12195
1·10198	1·10200

Elektrische Einheiten.

Das Faradaysche Gesetz ermöglichte die Festsetzung der ersten Einheit für die Stromintensität, und zwar schlug Faraday vor, als Stromeinheit den Strom zu wählen, welcher während der Zeiteinheit die Gewichtseinheit einer chemischen Verbindung zu zerlegen vermag. Als Einheit der elektromotorischen Kraft schlug Faraday die elektromotorische Kraft eines Daniellelementes vor. Ist die Einheit der Stromintensität sowie die der elektromotorischen Kraft einmal festgesetzt, so ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz unmittelbar die Einheit des Widerstandes.

Die große Wichtigkeit, welche die Stromkonstanten infolge der unerwartet schnellen Entwicklung der Elektrotechnik gewannen, ließen diese von Faraday vorgeschlagenen Einheiten bald als ungenügend erkennen. Es war dringend nötig, Einheiten zu wählen, die mit großer Sicherheit bestimmbar und leicht reproduzierbar

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 42, 621 (1903).

waren, und diesen Anforderungen genügten nur die von Gauss und Weber eingeführten absoluten, auf mechanische Maße zurückgeführten Einheiten. Hierzu muß in erster Linie eine Einigung über die drei Grundeinheiten: Masse, Länge und Zeit erzielt werden. Der nach Paris im Jahre 1881 einberufene internationale Kongreß der Elektriker bestimmte als Einheit der Masse das Gramm, als Einheit der Länge das Zentimeter und als Einheit der Zeit die Sekunde.

Es bieten sich nun aber speziell für die elektrischen Einheiten zwei prinzipiell verschiedene Wege, dieselben nach den sogenannten absoluten Einheiten zu messen.

Man kann gemäß dem Coulombschen Gesetz die Einheit der Elektrizitätsmenge definieren als die Elektrizitätsmenge, die auf eine ihr gleiche Elektrizitätsmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt. Das führt zu dem sogenannten elektrostatischen Maßsystem.

Es ist für Rechnungen außerordentlich nützlich, sich die in Masse (M), Länge (L) und Zeit (T) ausgedrückten Dimensionen der so gemessenen elektrischen Größen klarzulegen. Es möge aber hier gleich vorweg erklärt werden, daß durch die Aufstellung derartiger Dimensionsformeln über das Wesen der elektrischen Größen gar nichts ausgesagt wird, genau so wie durch die Definition einer mechanischen Kraft als dem Produkt aus einer Masse mal einer Beschleunigung über das Wesen der mechanischen Kraft nichts ermittelt ist.

Nach dem Coulombschen Gesetz ist die Kraft, welche zwei gleich große Elektrizitätsmengen e, die sich im Vakuum in der Entfernung r von einander befinden, auf einander ausüben gegeben durch den Ausdruck

$$f = \frac{e^2}{r^2}$$

Es ist demnach

$$e = r f^{\frac{1}{2}}$$

d. h. die Dimensionen einer elektrostatisch gemessenen Elektrizitätsmenge sind gleich dem Produkt einer Länge mal der Quadratwurzel einer Kraft. Die letztere ist gleich dem Produkt aus einer Masse mal einer Beschleunigung, es ist also:

$$[f] = M L T^{-2}$$

und mithin

$$[e] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}$$

Nun definierten wir die Stromintensität als die Elektrizitätsmenge, die während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters passiert, die Dimensionen einer Stromintensität sind also gleich der einer Elektrizitätsmenge dividiert durch eine Zeit, also:

$$[i] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}$$

Wir haben ferner gesehen, daß das Potential gleich dem Quotienten aus einer Elektrizitätsmenge dividiert durch eine Länge ist, wir erhalten demnach für die Dimensionen eines Potentiales:

$$[\psi] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}$$

und da endlich nach dem Ohmschen Gesetz der Quotient aus einem Potential dividiert durch eine Stromintensität einen Widerstand gibt, so erhalten wir für die Dimensionen des letzteren die Gleichung

$$[r] = L^{-1} T$$

d. h. ein in elektrostatischem Maße gemessener Widerstand hat die Dimensionen einer reziproken Geschwindigkeit.

Da die Intensität von Strömen am schnellsten und am sichersten durch die Einwirkung der letzteren auf Magnete gemessen werden kann, so hat man in der Technik und in der Elektrochemie dem sogenannten elektromagnetischen Maßsystem den Vorzug gegeben. Der oben erwähnte internationale Kongreß zu Paris definierte als elektromagnetische Einheit des Stromes diejenige Stromintensität, die um die Einheit der Fläche kreisend dieselbe Wirkung auf einen Magnetpol ausübt wie ein unendlich kleiner Magnet von dem magnetischen Moment 1. Es muß demnach das Produkt aus einer Stromstärke mal einer magnetischen Polstärke von den Dimensionen einer mechanischen Arbeit sein. Die magnetische Polstärke hat offenbar dieselben Dimensionen wie eine in elektrostatischem Maße gemessene Elektrizitätsmenge; die Dimensionen einer Arbeit sind die einer Kraft mal einer Länge, wir erhalten demnach:

$$[i] = \frac{M L^2 T^{-2}}{M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}} = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}$$

und da das Produkt aus einer Stromintensität mal einer Zeit eine Elektrizitätsmenge gibt, so erhalten wir für die Dimensionen einer solchen im elektromagnetischen Maßsystem:

$$[e] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}$$

Die Einheit der elektromotorischen Kraft wurde gleichgesetzt der durch die Einheit der magnetischen Kräfte in einem geschlossenen Kreise induzierten Kraft, wenn der letztere sich so dreht, daß seine Projektion auf die gegen die magnetischen Kräfte senkrechte Ebene sich während der Zeiteinheit um die Flächeneinheit ändert.

Die Dimensionen eines in elektromagnetischem Maße gemessenen Potentiales lassen sich leicht ermitteln. Wir brauchen uns nur zu erinnern, daß das Produkt aus einer Elektrizitätsmenge mal einem Potential von den Dimensionen einer Arbeit ist. Es wird demnach:

$$[\psi] = \frac{M L^2 T^{-2}}{M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}} = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}$$

und für die Dimensionen eines Widerstandes erhalten wir schließlich nach dem Ohmschen Gesetz:

$$[r] = \frac{[\psi]}{[i]} = \frac{M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}}{M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}} = L T^{-1}$$

d. h. ein in elektromagnetischem Maße gemessener Widerstand ist von den Dimensionen einer Geschwindigkeit.

In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind die Dimensionen der vier wichtigsten für uns zunächst in Betracht kommenden Größen zusammengestellt:

	Elektrostatisches Maßsystem	Elektromagnetisches Maßsystem
Elektrizitätsmenge . . .	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}$	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}$
Stromintensität.	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}$	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}$
Potential	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}$	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}$
Widerstand	$L^{-1} T$	$L T^{-1}$

Aus dem Vergleich dieser Dimensionsformeln ergibt sich ein außerordentlich wichtiges Resultat: das Verhältnis der Dimensionen einer Elektrizitätsmenge in den beiden Maßsystemen ist von den Dimensionen einer Geschwindigkeit. Dieses Verhältnis ist von zahlreichen Experimentatoren ermittelt worden. Die wichtigsten Resultate für diese sogenannte v-Konstante sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Beobachter	v		
Exner	3·01	$\times 10^{10}$	$\frac{cm}{sec.}$
Klemenčič	3·019	—	—
Himstedt	3·007	—	—
Lord Kelvin	3·004	—	—
Rowland	2·982	—	—
J. J. Thomson und Searle	2·996	—	—
Rosa	3·000	—	—
Pellat	3·009	—	—
Abraham	2·991	—	—
Hurmuzescu	3·001	—	—

d. h. wir können rund:

$$v = 3 \times 10^{10} \frac{cm}{sec.}$$

setzen. Es ist nun im höchsten Grade bemerkenswert, daß diese v-Konstante mit der Geschwindigkeit des Lichtes vollkommen übereinstimmt.

Beobachter	Lichtgeschwindigkeit		
Foucault	2·980	$\times 10^{10}$	$\frac{cm}{sec.}$
Cornu	2·985	—	—
	3·004	—	—
Michelson	2·991	—	—
	2·999	—	—
Newcomb	2·9986	—	—
	2·9981	—	—
Perrotin	2·999	—	—

Es war das der erste durchschlagende Erfolg der Maxwellschen Theorie, derzufolge Licht und Elektrizität desselben Ursprungs sind.

Da nun die Benützung des absoluten Zentimeter-Gramm-Sekundensystems — Z. G. S., wie man abzukürzen pflegt — die Manipulation mit unbequem großen Zahlen mit sich bringen würde, so hat man sich geeinigt, für den praktischen Gebrauch größere Einheiten einzuführen, und zwar nennt man das 10^8 fache der in Z. G. S. gemessenen elektromotorischen Einheitskraft 1 Volt, das 10^9 fache der absoluten Widerstandseinheit 1 Ohm und das 10^{-1} fache der absoluten Stromeinheit 1 Ampère. Ein Volt ist also die elektromotorische Kraft, die in einem Stromkreise von 1 Ohm Widerstand einen Strom von der Intensität 1 Ampère liefert.

Um die letzteren, die sogenannten internationalen legalen Einheiten sowie die Z. G. S.-Einheiten auf die praktischen Einheiten reduzieren zu können, hat man zu beachten, daß

1 Daniell = 1·10 Volt

Element von Latimer Clark = 1·433 Volt bei 15° C
Weston-Element = 1·02 Volt bei 15° C

ist, daß ferner die von W. v. Siemens vorgeschlagene Widerstandseinheit, d. h. der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 *m* Länge und 1 *mm*² Querschnitt bei 0° C gleich:

$$0{\cdot}9407 \text{ Ohm} = 0{\cdot}9407 \times 10^9 \text{ Z. G. S.}$$

ist, also

$$1 \text{ Ohm} = 1{\cdot}063 \text{ S. E.}$$

Zum Anschluß endlich des absoluten Maßsystems an das so außerordentlich bequeme elektrochemische Maßsystem bedient man sich auf den Vorschlag von Poggendorff des Silbers als Normalmetall, da dasselbe leicht im Zustande voll-

kommener Reinheit zu erhalten ist, da es sich durch den Strom in bequem zu behandelnder Form abscheidet und da sein Atomgewicht dank den klassischen Bestimmungen von Stas zu den sichersten gehört, welche die Chemie besitzt. Man bedient sich zur Abscheidung des Silbers durch gemessene Elektrizitätsmengen des sogenannten Silbervoltameters, dessen Kathode aus einem geräumigen Platintiegel besteht, während man als Anode einen Stab aus reinem Silber benützt, den man mit etwas Seidengaze oder Filtrierpapier umwickelt, damit Silberpartikelchen, die sich von der Anode etwa loslösen, oder herabfallendes Silbersuperoxyd das abgeschiedene Silber nicht verunreinigen. Als Elektrolyt verwendet man eine etwa zwanzigprozentige Auflösung von Silbernitrat.

Im Mittel der zuverlässigsten Messungen scheidet 1 Ampère in der Sekunde ab:

1·1175 *mgr* Silber oder
0·3292 „ Kupfer

Das bei technischen Untersuchungen häufig angewendete Kupfervoltameter gibt leicht zu Ungenauigkeiten Anlaß, deren Gründe durch die eingehenden Untersuchungen von Förster[1]) aufgedeckt worden sind.

Bei kleinen Stromdichten und großer Konzentration der Cupriverbindung geht ein nicht unbeträchtlicher Teil der letzteren in die Cuproverbindung über; bei sehr kleinen Stromdichten (weniger als 0·01 Amp. pro 1 dcm^2) findet sogar in konzentrierten Kupfersulfatlösungen nur die Überführung in Cuprosulfat statt. Bei größerer Stromdichte tritt diese Erscheinung zurück, verschwindet aber nie vollständig. Hohe Temperatur und hohe Konzentration der Lösung ist der Entstehung von Cuprosulfat günstig. Übersteigt die Konzentration des Cuprosulfates in der Lösung eine gewisse Grenze, so erleidet es durch die Einwirkung des Lösungswassers eine Spaltung in Kupferoxydul und Schwefelsäure. In sauren Lösungen tritt diese Hydrolyse nicht ein, vielmehr verwandeln sich dann bei Überschreitung einer gewissen Grenze die Cupro-Ionen unter Abscheidung von Kupfer wieder in Cupri-Ionen.

Man muß daher bei Anwendung des Kupfervoltameters für Strommessungen möglichst ungünstige Bedingungen für die Entstehung von Cupro-Ionen herstellen. Man darf die Konzentration der zu elektrolysierenden Kupferlösung nicht zu niedrig wählen und muß durch Zusatz von Schwefelsäure die Hydrolyse des Cuprosulfates verhindern. Förster empfiehlt Lösungen, die in bezug auf Kupfersulfat und Schwefelsäure normal sind. Auch Zusatz von Alkohol wirkt günstig.

Jedoch selbst bei Einhaltung aller dieser Vorsichtsmaßregeln bleibt bei kleinen Stromdichten das Kupfervoltameter hinter dem Silbervoltameter zurück, wie die folgenden den Untersuchungen von Förster entnommenen Zahlen erweisen:

Stromstärke in Amp.	Stromdichte in $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$	Zeitdauer des Versuches in Stunden	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer entsprechend dem Silber im Silbervoltameter
0·05	0·39	5	0·2807	0·2808
0·025	0·20	6	0·1626	0·1624
0·01	0·80	14	0·1584	0·1593
0·0054	0·40	17	0·1024	0·1029
0·025	0·05	6	0·1578	0·1596
0·005	0·04	14	0·0745	0·0777
0·005	0·01	15	0·0756	0·0829

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **3**, 479—482, 493—497 (1897).

Andererseits darf man die Stromdichte nicht zu groß wählen, da sich das Kupfer sonst schwammig abscheidet und nicht fest an der Kathode haftet, so daß es nicht ausgewaschen werden kann.

Die Resultate der wertvollen Untersuchung von Förster sind durch die Messungen von Richards, Collins und Heimrod[1]) bestätigt worden. Die genannten Experimentatoren finden, daß sich Kupfer in angesäuerten Kupfersulfatlösungen, besonders schnell bei Luftzutritt, unter Bildung von Cuprosulfat auflöst. In neutralen Lösungen bedecken sich die Kupferplatten infolge der Hydrolyse des Cuprosulfates mit Kupferoxydul. Um mit dem Kupfervoltameter einigermaßen brauchbare Resultate zu erhalten, empfehlen sie die Einhaltung folgender Bedingungen:

a) Tiefe Temperatur, *b)* Ansäuerung der Lösung, um die Hydrolyse hintanzuhalten, *c)* nicht zu große Konzentration der Lösung, *d)* Fernhalten der Luft.

Die oben genannten Forscher führten nun unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln eine Reihe von Messungen aus, die unter Zugrundelegung des Atomgewichtes

$$Ag = 107{\cdot}93$$

und des früher allgemein benützten Wertes

$$1{\cdot}118 \; mgr \text{ Silber}$$

für die von 1 Ampère in 1 Sekunde abgeschiedene Metallmenge für Kupfer das Atomgewicht:

$$Cu = 63{\cdot}563$$

ergaben, während die zuverlässigsten rein chemischen Bestimmungen zu dem Atomgewicht

$$Cu = 63{\cdot}604$$

geführt haben. Das gab Anlaß, die Angaben für das elektrochemische Äquivalent des Silbers in Zweifel zu ziehen.

Schuster und Crossley[2]) haben beobachtet, daß derselbe Strom aus einer Silberlösung verschiedene Silbermengen abscheidet, je nachdem die Lösung Luft enthält oder luftfrei ist; und zwar wird aus der luftfreien Lösung immer mehr Silber abgeschieden als aus der lufthaltigen. Diese Beobachtung ist durch eine systematische Untersuchung von Myers[3]) bestätigt worden. Als Kathoden wurden bei sämtlichen Versuchen Platintiegel verwendet. Je zwei Tiegel, von denen sich der eine in Luft, der andere im Vakuum befand, waren hinter einander geschaltet, so daß sie sicher von gleich starken Strömen durchflossen wurden. Die Temperatur betrug 19° C, die angewendete Silberlösung enthielt 20 % des Nitrates. Die Resultate der Wägungen waren folgende:

Stromintensität in Amp.	Gewicht des Silbers in Luft	im Vakuum	Δ
0·02	0·75513 *gr*	0·75586 *gr*	0·73 *mgr*
0·025	0·63964 „	0·64028 „	0·64 „
0·10	0·91812 „	0·91910 „	0·98 „
0·105	0·83571 „	0·83652 „	0·81 „

Im Mittel sämtlicher Versuche betrug die Differenz des Gewichtes zwischen der im Vakuum und der in Luft abgeschiedenen Silbermenge 0·099 % des Wertes, war also jedenfalls zu klein, um ernstliche Fehler in der Strommessung zu verursachen.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **32**, 321 (1900).
[2]) Proc. Roy. Soc. **50**, 344 (1892).
[3]) Wiedemann, Annalen 55, 288 (1895).

Myers fand des weiteren, daß in einer Stickstoffatmosphäre gleichfalls mehr Silber abgeschieden wird als in Luft:

Stromintensität in Amp.	Gewicht des Silbers in Luft	in Stickstoff	Δ
0·152	0·77978 *gr*	0·78053 *gr*	0·75 *mgr*
0·148	0·76655 „	0·76689 „	0·34 „
0·071	0·69466 „	0·69506 „	0·40 „

In einer Atmosphäre von Kohlensäure hingegen wird weniger Silber abgeschieden als in Luft:

Stromintensität in Amp.	Gewicht des Silbers in Luft	in Kohlensäure	Δ
0·102	0·66332 *gr*	0·66300 *gr*	— 0·32 *mgr*
0·095	0·68195 „	0·68158 „	— 0·37 „
0·043	0·51732 „	0·51699 „	— 0·33 „

Es wurde durch eigene Versuche erwiesen, daß die lufthaltige Silbernitratlösung dasselbe Leitvermögen hat wie die luftfreie.

Richards, Collins und Heimrod glauben diese merkwürdige Erscheinung durch die Entstehung einer reduzierenden Substanz erklären zu sollen. Trennt man die Anode von der Silberlösung durch eine Zelle aus Pukalschem Ton, so erhält man in der Tat eine etwas geringere Silberabscheidung als bei dem bisher verwendeten Verfahren. In einer weiteren, sehr sorgfältig durchgeführten Untersuchung erwiesen Richards und Heimrod,[1]) daß zwei hinter einander geschaltete Silbervoltameter, deren Anoden von den Kathoden durch eine Pukalsche Tonzelle getrennt waren, bis auf $^4/_{100000}$ genau dieselbe Silbermenge lieferten, ebenso daß in den Zellenvoltametern die an einer Silberkathode abgeschiedene Silbermenge genau so groß ist wie die an einer Platinkathode abgeschiedene.

Es kann nach den Versuchen der zuletzt genannten beiden Forscher keinem Zweifel unterliegen, daß die Anodenflüssigkeit die Störungen in den Voltametern verursacht: es bildet sich dort eine Verbindung, die bei der Berührung mit Silber metallisches Silber abscheidet. Pipettiert man aus der die Anode enthaltenden Tonzelle die Flüssigkeit heraus und füllt sie in einen mit Silber ausgekleideten kleinen Platintiegel, so lassen sich nach längerem Stehen nicht unbeträchtliche Gewichtszunahmen der Tiegel infolge von Silberabscheidung konstatieren.

Es wurden nun durch genaue Wiederholung der Versuche mit einem Rayleighschen Voltameter sowie mit Lösungen, die wie bei den Messungen von Patterson und Guthe mit Silberoxyd gesättigt waren, die anzubringenden Korrekturen ermittelt. Ferner wurden die Korrektionen festgestellt, die anzubringen sind, je nachdem man das Silber an einer Silber- oder an einer Platinkathode abscheidet, je nachdem man durch starkes Erhitzen die Mutterlauge aus dem abgeschiedenen Silber entfernt hat oder nicht. So ergaben sich für das elektrochemische Äquivalent des Silbers die folgenden korrigierten Werte:

Lord Rayleigh	0·0011179 — 0·05 %	= 0·0011173
F. und W. Kohlrausch . .	0·0011183 — 0·076 %	= 0·0011175
Kahle	0·0011183 — 0·066 %	= 0·0011176
Patterson und Guthe . . .	0·0011192 — 0·050 %	= 0·0011175
		Mittel 0·0011175

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 51, 302 (1902).

Der Strom von 1 Ampère Intensität scheidet also im Mittel dieser unter einander vorzüglich übereinstimmenden Messungen während einer Sekunde

0·0011175 *gr*

Silber ab.

Die große Wichtigkeit des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers läßt es als in hohem Maße bedauerlich erscheinen, daß die beiden neuesten Versuchsreihen zur Ermittlung dieser Konstante ohne Rücksicht auf die von Richards und seinen Mitarbeitern als notwendig erwiesenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt worden sind. Sie haben denn auch, wie zu erwarten war, beide zu hohe Werte ergeben. Pellat und Leduc[1]) fanden

0·0011195

und van Dijk und Kunst[2])

0·00111823 ± 0·0000004

Wir werden bei allen späteren Rechnungen den von Richards angegebenen Wert:

0·0011175

benützen.

Elektrostatische Ladungen der Ionen.

Da die Leitung des Stromes in Elektrolyten ohne gleichzeitige chemische Zersetzung derselben nicht möglich ist, der Transport der Elektrizität also an den Transport der Ionen gebunden ist, so folgt aus dem Faradayschen Gesetz, daß jede Valenzstelle der Ionen die gleiche Elektrizitätsmenge mit sich führen muß, und zwar ist diese elektrostatische Ladung jeder Valenzstelle unabhängig von der chemischen Natur der Ionen, denen die Valenzstelle angehört. Die elektrostatische Ladung muß positiv für die Kationen, negativ hingegen für die Anionen sein.

Nach den soeben angeführten Bestimmungen scheidet der Strom von der Stärke 1 Ampère während einer Sekunde 0·0011175 *gr* Silber ab, die positive Elektrizitätsmenge, die mit jeder Valenzstelle eines Grammatomes wandert, beträgt mithin, da Silber einwertig ist:

$$\frac{107 \cdot 93}{0 \cdot 0011175} = 96580 \text{ Coulomb}$$

wenn man als 1 Coul. diejenige Elektrizitätsmenge definiert, die bei der Stromstärke 1 Ampère während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters passiert.

Um sich einen Begriff von den mechanischen Wirkungen dieser ungeheuren elektrostatischen Ladungen der Ionen zu machen, kann man nach H. v. Helmholtz[3]) folgende Betrachtung anstellen. Der Strom von der Intensität 1 Amp. zerlegt in der Sekunde 0·0000933 *gr* Wasser. Dabei fließen durch die Strombahn nach den Messungen von Weber, Maxwell u. a.

3×10^9 elektrostatische Elektrizitätseinheiten.

Als elektrostatische Einheit definierten wir die Elektrizitätsmenge, die auf eine gleich große Elektrizitätsmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt, d. h. die Kraft, die während einer Sekunde auf 1 *gr* wirkend demselben die Geschwindigkeit von 1 *cm* pro Sekunde erteilen würde. Man nennt diese Krafteinheit eine Dyne. Das Gewicht von einem Gramm repräsentiert

[1]) Comptes rendus **136**, 1649 (1903).
[2]) Drude, Annalen **14**, 569 (1904).
[3]) Reden und Vorträge II, 407

981 Dynen,

da die Beschleunigung der Erdschwere

$$981 \frac{cm}{sec^2}$$

zu setzen ist. Eine Dyne ist mithin gleich

$$\frac{1}{981} gr$$

Nach dem Gesetz von Coulomb beträgt nun die Kraft, welche die beiden elektrostatischen Ladungen + E und − E in Luft aufeinander ausüben:

$$K = \frac{E^2}{r^2} \text{ Dynen} = \frac{E^2}{r^2} \quad \frac{1}{981} gr$$

falls die Entfernung der beiden Ladungen von einander r Zentimeter beträgt.

Die bei der Zerlegung eines Milligramms Wasser die Strombahn durchfließende Elektrizitätsmenge beträgt nach den oben angeführten Messungen:

$$\frac{3 \times 10^6}{0{\cdot}0000933} = 3{\cdot}22 \times 10^{10} \text{ Einheiten.}$$

Setzen wir nun

$$r = 1 \; km = 10^5 \; cm$$

so erhalten wir

$$K = \frac{(3{\cdot}22 \times 10^{10})^2}{981 \times 10^{10}} gr = 1{\cdot}06 \times 10^5 \; kg$$

d. h. bringt man die entgegengesetzt geladenen Ionen von einem Milligramm Wasser auf zwei um 1 *km* von einander entfernte isolierte Kugeln, so werden die letzteren eine Anziehung auf einander ausüben, die dem Druck von mehr als hunderttausend Kilogramm gleich ist.

Anwendungen des Faradayschen Gesetzes.

In welchem Maße das Faradaysche Gesetz zur direkten Lösung wissenschaftlicher Probleme verholfen hat, möge an einigen Beispielen erörtert werden.

Es leuchtet zunächst ein, daß man mit Hilfe dieses Gesetzes das Atomgewicht der Metalle bestimmen kann, deren Salze im gelösten oder geschmolzenen Zustande den Strom leiten. Man verwendet bei derartigen Bestimmungen aus den schon oben erörterten Gründen als Normalelement am besten das Silber.

J. Popper[1]) versuchte z. B. auf diese Weise das Atomgewicht des Antimons zu bestimmen, indem er die aus einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid elektrolytisch abgeschiedene Antimonmenge mit der Silbermenge verglich, die derselbe Strom aus einer Silbernitratlösung niederschlug. Er fand:

Gewicht des ausgeschiedenen Antimons	Gewicht des ausgeschiedenen Silbers	Atomgewicht des Antimons (Ag = 107·93)
4·4117	11·8014	121·04
4·9999	13·3965	120·85
5·2409	14·0679	120·63

[1]) Liebigs Annalen **233** (2), 153 (1886).

Die Zahlen, die unter einander vortrefflich übereinstimmen, sind um nahezu 1 % höher als das aus den zuverlässigsten Bestimmungen erfließende Atomgewicht

$$Sb = 120$$

Es liegt das, wie E. Cohen und T. Strengers[1]) nachgewiessn haben, daran, daß das scheinbare Atomgewicht des Antimons mit steigender Konzentration der elektrolysierten Lösung steigt. Sie fanden beim Ansteigen der Konzentration des elektrolytischen Bades von 2·3 % auf 83·3 %, daß das scheinbare Atomgewicht des Antimons von 120·87 auf 121·89 stieg.

Sehr sorgfältige Atomgewichtsbestimmungen auf elektrolytischem Wege hat Lepley-Hardins[2]) ausgeführt. Er erhielt für Silber durch Elektrolyse der Auflösungen des Nitrates, Azetates und Benzoates in Kaliumcyanidlösungen

$$Ag = 107·93 \ (O = 16)$$

für Quecksilber durch Elektrolyse des in Cyankaliumlösung aufgelösten Chlorides, Bromides und Cyanides:

$$Hg = 199·99 \ (O = 16)$$

und schließlich für Kadmium durch Elektrolyse des in Kaliumcyanidlösung aufgelösten Chlorides und Bromides:

$$Cd = 112·05 \ (O = 16)$$

Besonders wichtige Dienste leistete das Faradaysche Gesetz für die Aufklärung der Konstitution der Salze und der Vorgänge bei ihrer elektrolytischen Zersetzung.

Bekanntlich meinte die ältere chemische Schule, in jedem Salze wären zwei wesentliche Bestandteile von einander zu unterscheiden: ein basisches und ein saures Oxyd; ein Salz könnte nicht anders als durch die Vereinigung zweier solcher Oxyde entstehen. Man ging sogar, um die Einheitlichkeit des Systems zu retten, so weit, salzbildende Substanzen wie das Chlor für sauerstoffhaltig zu erklären, trotzdem es nicht gelingen wollte, den Sauerstoff nachzuweisen. Davy, der sich vergeblich bemüht hatte, die oxydierte Salzsäure — so nannte man nach Berthollets Vorschlag das Chlor — in ihre Bestandteile zu zerlegen, zog aus seinen Versuchen den Schluß, Chlor sei ein Element. Dieser Schluß, so einfach und folgerichtig er uns heute erscheint, wurde doch von den damaligen Chemikern, Berzelius an der Spitze, auf das energischste bekämpft. Freilich ging damit Hand in Hand die andere Auffassung Davys, daß nicht der Sauerstoff, wie man seit Lavoisier geglaubt hatte, das säurebildende Element sei, sondern daß man diese Rolle dem Wasserstoff übertragen müsse; daß die Salze nicht durch die Vereinigung zweier Oxyde, sondern durch die Ersetzung des basischen Wasserstoffes der Säuren durch Metalle entstehen. Wie schwer es selbst den vorurteilslosesten Chemikern wurde, sich von den älteren, durch die Autorität Lavoisiers gestützten Anschauungen über die Konstitution der Salze loszumachen, wird recht deutlich dadurch illustriert, daß ein so vorsichtig und nüchtern urteilender Chemiker wie Berzelius von dem Sauerstoffgehalt des Ammoniaks wegen seiner basischen Eigenschaften so unbedingt überzeugt war, daß, als Henry und der jüngere Berthollet bei der Zersetzung des Ammoniaks durch den Funkenstrom nur Stickstoff und Wasserstoff, dagegen keinen Sauerstoff auffinden konnten, er nicht Anstand nahm, das zuerst genannte Gas als Oxyd des Ammoniums anzusprechen. Liebig, dem seine Zeitgenossen eher eine zu große Rücksichtslosigkeit gegen hergebrachte Meinungen vorwerfen konnten als das Gegenteil, be-

[1]) Beibl. **27**, 806 (1903).
[2]) Beibl. **22**, 4 (1898).

zeichnet in einem Briefe an Wöhler die Vorstellung, daß die organischen Säuren Wasserstoffsäuren seien, als eine „absurde", der er sich aber nicht erwehren könne und der er dann bekanntlich in seiner klassischen Abhandlung über die Konstitution der organischen Säuren Ausdruck lieh.

Der Streit über die dualistische oder monistische Konstitution der Salze und Säuren wurde mit großer Heftigkeit geführt und daß er sich schließlich zugunsten der letzteren Ansicht entschieden hat, dazu haben die Versuche von Daniell[1]) über die Elektrolyse der Alkalisalze nicht wenig beigetragen.

Im Sinne der dualistischen Theorie nahm man an, der Strom zerlege die Salze in die Basis, die sich an der Kathode abscheide, und die Säure, die zur Anode wandere. Man erhielt ja auch in der Tat bei der Elektrolyse der Salze der Alkalien und alkalischen Erden an den beiden Elektroden äquivalente Mengen der Basis und der Säure. Die gleichzeitige Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden Elektroden erklärte man durch die Elektrolyse des Wassers, die neben der der Salze vor sich gehen sollte. Daß sich aus den Salzen der Schwermetalle an der Kathode nicht die Basis, sondern das Metall ausschied, sollte durch die Reduktion des ursprünglich ausgeschiedenen Metalloxydes durch den gleichzeitig auftretenden Wasserstoff bedingt sein, womit das Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse der zuletzt genannten Salze in vollkommener Übereinstimmung zu stehen schien. Daniell wies durch seine denkwürdigen Versuche mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes nach, daß diese ganze Theorie unhaltbar ist.

Daniell elektrolysierte zunächst, indem er in denselben Stromkreis ein Voltameter einschaltete, eine Lösung von Natriumsulfat. Er fand, daß sich in dem Voltameter und in der Zersetzungszelle gleich große Gasvolumina abschieden. Außerdem fanden sich aber an den Elektroden der Zersetzungszelle unter sich und der abgeschiedenen Wasserstoffmenge äquivalente Mengen von Ätznatron und Schwefelsäure vor. Schon dieser Befund ist mit dem Faradayschen Gesetz nicht in Einklang zu bringen, denn derselbe Strom, der in dem Voltameter die beiden Wasserstoffvalenzen auflöste, hätte, falls man sämtliche Zersetzungsprodukte in der Zelle als primär durch den Strom erzeugte betrachten wollte, daselbst außer den beiden Wasserstoffvalenzen auch noch die beiden Natriumvalenzen auflösen müssen.

Noch auffallender sind die Verhältnisse bei dem folgenden Versuch. Derselbe Strom wurde durch eine Lösung von Natriumsulfat und durch geschmolzenes Bleichlorid geleitet. Aus der ersteren schieden sich ab an der Kathode:

11·7 Kubikzoll Wasserstoff und 7·5 *gr* Ätznatron

und an der Anode: 9·63 *gr* Schwefelsäure,

während aus dem geschmolzenen Bleichlorid 21·66 *gr* Blei reduziert wurden. Auch dieser Befund steht in Widerspruch mit dem Faradayschen Gesetz, der sich aber beheben läßt, wenn man die Zersetzungsprodukte der Glaubersalzlösung als sekundär durch die Einwirkung des Lösungswassers auf die primären Zersetzungsprodukte des Salzes entstanden betrachtet. Daniell sah ganz im Sinne der Davyschen Theorie das Glaubersalz nicht als eine Verbindung von Natriumoxyd und Schwefeltrioxyd an, sondern als eine monistische Verbindung:

$$Na_2 = SO_4$$

entstanden aus der Schwefelsäure durch die Substitution der beiden Wasserstoffatome durch zwei Natriumatome. Der Verlauf des zuletzt besprochenen Versuches

[1]) Phil. Trans. 1, 97 (1840).

erklärt sich daher im Sinne des Faradayschen Gesetzes folgendermaßen. Der Strom löst in beiden Salzen, ganz wie das Gesetz es verlangt, zwei Valenzen auf:

$$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} > SO_4 \text{ und } Pb < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Es scheiden sich mithin an den Kathoden der beiden Zersetzungszellen äquivalente Mengen von Natrium und Blei ab, während gleichzeitig die Gruppe SO_4, beziehlich die beiden Chlorionen zu der Anode wandern. Das Chlor wird aus der geschmolzenen Salzmasse entweichen, während sich die Gruppe SO_4 durch die Einwirkung des Lösungswassers in Schwefelsäure und Sauerstoff zerlegt:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$

Das aus der Glaubersalzlösung an der Kathode abgeschiedene Natrium wird seinerseits auf das Lösungswasser einwirken: es wird Ätznatron entstehen und eine der ursprünglich abgeschiedenen Natriummenge äquivalente Wasserstoffmenge wird entweichen. Wir sehen also, daß sich diese Erscheinungen bei richtiger Deutung dem elektrolytischen Gesetze vollkommen unterordnen, und wie andererseits das durch zahlreiche Messungen wohl erwiesene Gesetz zu einer richtigen Interpretation der Beobachtungen führt.

Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode während der Elektrolyse der Ammoniakverbindungen erklärt sich eben so einfach durch die von Berzelius aufgestellte Ammoniumtheorie. Es muß beispielsweise bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfates, wie Daniell auch tatsächlich beobachtet hat, an der Kathode Amoniak und Wasserstoff, an der Anode hingegen Schwefelsäure und Sauerstoff frei werden, und zwar müssen die Mengen der sämtlichen Zersetzungsprodukte einander äquivalent sein. Denn das Salz

$$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix} > SO_4$$

zerfällt unter dem Einfluß des Stromes zunächst in $2\,NH_4$ und SO_4. Die beiden Ammoniumgruppen zerfallen alsbald in Ammoniak und Wasserstoff, das letztere hingegen zersetzt sich zu

$$SO_3 + O$$

Bekanntlich hat diese Deutung des Vorganges eine nicht unwesentliche Stütze durch die Versuche von Berzelius und Hisinger[1]) erhalten, welche bei der Elektrolyse von Ammoniaksalzen in Zersetzungszellen, deren Kathoden aus Quecksilber bestanden, Ammoniumamalgam erhielten.

Leiter zweiter Ordnung.

Es gibt eine ganze Reihe von Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur den Strom gar nicht oder sehr schlecht leiten, deren Leitvermögen aber bei steigender Temperatur sehr schnell zunimmt und die dann unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung, also als Leiter zweiter Ordnung leiten. Zu diesen Substanzen gehören die meisten festen Salze und Glas.

Hittorf[2]) fand z. B. für den Widerstand eines 15·2 *cm* langen und 5·5 *mm* dicken Stabes von Cuprosulfid (Cu_2S), verglichen mit dem Widerstande eines Platindrahtes von 9 *mm* Länge und 0·4987 *mm* Durchmesser bei Anwendung schwacher Ströme:

[1]) Gehlens N., Journ. **1**, 147 (1803); vgl. auch Seebeck Gilb., Annalen **28**, 367 (1808).
[2]) Poggendorff, Annalen **84**, 1 (1851).

Temperatur . .	0^0	51^0	103^0	107^0	192^0
Widerstand . .	1130	120	22·4	9·4	2

Der Widerstand fällt also sehr schnell mit steigender Temperatur. Daß das Cuprosulfid unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leitet, ließ sich bei Anwendung stärkerer Ströme erweisen. Bei 110^0 C beginnt an der Kathode die Ausscheidung von Kupfer in Form eigentümlicher dendritischer Gebilde, die sich allmählich gegen die Anode hin vergrößern und schließlich den ganzen Stab zersprengen. An der Anode entsteht gleichzeitig Cuprisulfid (Cu S).

Ganz ähnlich verhält sich ein Stab von Silbersulfid. Auffallend ist es jedoch, daß die entsprechenden Selenverbindungen einfach metallisch leiten, und zwar nimmt das Leitvermögen derselben mit steigender Temperatur ab.

Dieselben Verhältnisse wie bei den oben erwähnten Schwefelverbindungen walten nach den Versuchen von E. Wiedemann[1]) bei dem Chlorid, dem Bromid und dem Jodid des Bleies ob. Dieser Physiker leitete den Strom mittels eingeschmolzener Platinelektroden durch die besagten Verbindungen und beobachtete bei verschiedenen Temperaturen (t) die Ausschläge eines empfindlichen Spiegelgalvanometers (A). Er fand:

Bleichlorid

t	80^0;	95^0;	110^0;	130^0;	145^0;	162^0;	175^0;	190^0;	200^0;
A	5·5 ;	9 ;	19 ;	24 ;	68 ;	132 ;	238 ;	382 ;	580 ;

Bleibromid

t	185^0;	205^0;	260^0;	275^0;	295^0;	320^0;
A	4 ;	4 ;	20 ;	42 ;	85 ;	210 ;

Bleijodid

t	200^0;	240^0;	264^0;	290^0;	300^0;
A	3 ;	58 ;	76 ;	137 ;	192 ;

Es wird also ausnahmslos mit steigender Temperatur der Ausschlag des Galvanometers ein größerer, mithin muß mit steigender Temperatur auch das Leitvermögen der genannten Verbindungen zunehmen. Diese Versuche sind später auf Veranlassung von E. Wiedemann durch J. Rosenthal[2]) wieder aufgenommen worden. Dabei stellte sich dasselbe Resultat heraus: das Leitvermögen der festen Verbindungen nahm mit steigender Temperatur zu. Doch ergaben sich bei einigen Verbindungen infolge des Erhitzens dauernde Veränderungen des Leitvermögens. Bleichromat z. B. zeigte mit der Zeit eine Abnahme seines Leitvermögens, während Bleichlorid nach dem Erhitzen ein dauernd höheres Leitvermögen zeigte als vor dem Erhitzen. Übrigens leiten alle diese Verbindungen nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung, wie E. Wiedemann ganz unzweideutig nachgewiesen hat.

In ganz derselben Weise leitet nach Buff, Beetz u. a. bei hoher Temperatur das Glas. Der erstere[3]) z. B. fand, indem er als Einheit des Widerstandes einen Silberdraht von 345.440 *Mm* Länge und 1·5 *Mm* Durchmesser wählte, für den Widerstand des Glases bei:

200^0;	250^0;	300^0;	350^0;	400^0;
2582 ;	158·3 ;	16·8 ;	11·8 ;	8·4 ;

Derselbe fällt also bei steigender Temperatur sehr schnell. Daß das Glas nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung zu leiten vermag, ließ sich mit Sicherheit nachweisen.

---

1) Poggendorff, Annalen **154**, 318 (1875).
2) Wiedemann, Annalen **43**, 700 (1891).
3) Ann. der Chem. und Pharm. **90**, 257 (1854).

Fritsch[1]) hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß durch den Zusatz eines anderen festen Salzes zu einem festen Leiter zweiter Ordnung das Leitvermögen des letzteren erhöht wird. So erhielt er für das Leitvermögen der Halogenverbindungen des Bleies:

Bleichlorid	rein	40
	+ 1% Na Cl	500
	+ 3% „	1850
Bleibromid	rein	4
	+ 0·5% Na. Br	186
	+ 1% „	199
	+ 6% „	224
Bleijodid	rein	20
	+ 0·5% K J	370
	+ 2% „	280
	+ 6% „	340

und ebenso für Chlorsilber:

Chlorsilber	rein	9000
	+ 3% Na Cl	17000

Die Leitvermögen sind wie bei den Messungen von E. Wiedemann durch die Skalenausschläge des Galvanometers bei gleichbleibender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gegeben.

Diese Unterschiede zwischen dem Leitvermögen der reinen festen Verbindungen und dem Leitvermögen der mit irgend einem Salz gemischten Verbindungen bleiben bei allen Temperaturen bestehen. So ergaben sich für die unter t verzeichneten Temperaturen die folgenden Leitvermögen:

t	$PbCl_2$ (rein);	$PbCl_2$ + 1% Na Cl;	$PbCl_2$ + 3% Na Cl
30	43	510	1900
40	84	800	2500
50	141	1260	3400
60	260	2020	5300
70	420	3400	7600
80	640	5100	11100
90	1000	7600	15800
100	1500	11100	21000
110	2400	13400	31000
120	3900	19000	45000

Es war noch die Frage zu entscheiden, welchen Einfluß der Zusatz verschiedener Fremdsubstanzen auf das Leitvermögen ein und derselben Hauptsubstanz hat. Fritsch untersuchte zu diesem Ende die Mischungen verschiedener Metalloxyde:

Leitvermögen

Hauptsubstanz	rein;	+ Zn O;	+ Cu O;	+ Pb O;	+ Cd O;	+ Mg O
Zn O	6	—	170	140	30	400
Cu O	2740	5200	—	2120	5000	6600
Pb O	5	—	10	—	6	12
Cd O	?	26	26	35	—	25
Mg O	?	20	—	18	13	—

[1]) Wiedemann, Annalen 60, 300 (1897).

Die Änderungen des Leitvermögens ein und derselben Hauptsubstanz durch den Zusatz verschiedener Fremdsubstanzen sind bei den Metalloxyden nach diesen Messungen angenähert von derselben Größenordnung. Eine gesetzmäßige Beziehung läßt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten.

Die genaue Bestimmung des Widerstandes für die Leiter zweiter Ordnung bereitet mannigfache Schwierigkeiten. Da diese Leiter den Strom nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leiten, so wird ihre Zusammensetzung, damit also auch ihr Leitvermögen fortwährend geändert. Dazu kommt, daß, wie wir in der Folge ausführlicher auseinandersetzen werden, die an den Elektroden abgeschiedenen Zersetzungsprodukte elektromotorisch wirken, so daß die Leiter von einem dem ursprünglichen entgegengesetzten Strome, dem sogenannten Polarisationsstrome, durchflossen werden.

Für eine Reihe gelöster oder geschmolzener Salze kann man diese Schwierigkeit umgehen, indem man die Elektroden aus dem in dem Salze enthaltenen Metalle herstellt. Die Polarisation ist dann minimal und da sich an der Anode genau so viel Metall auflöst, als sich an der Kathode abscheidet, so erleidet auch die Zusammensetzung des Leiters keine wesentliche Änderung. Allein für eine große Anzahl von Verbindungen, wie die Säuren und die Alkalisalze, ist diese Anordnung undurchführbar. Man hilft sich dann nach dem Vorschlage von F. Kohlrausch[1]) in der Weise, daß man den Leiter zweiter Ordnung durch einen Strom durchfließen läßt, dessen Richtung sich fortwährend ändert. Man kann solche Wechselströme leicht mit Hilfe eines kleinen Induktoriums herstellen. Das Verschwinden des Stromes in dem Brückendraht konstatiert man dann entweder mit Hilfe eines Dynamometers oder, wie es jetzt allgemein üblich ist, mit Hilfe eines Telephones.

Die Flüssigkeiten befinden sich bei diesen Bestimmungen in Glasgefäßen zwischen platinierten Platinelektroden. Um nun den Widerstand, der durch die Dimensionen des Gefäßes sowie durch den Abstand der Elektroden von einander bedingt ist, leicht auf eine bestimmte Einheit beziehen zu können, bestimmt man für jedes Gefäß die Widerstandskapazität, d. h. den Widerstand, den die betreffende Schicht einer Flüssigkeit von dem Leitvermögen 1 dem Strome entgegensetzen würde.

Die Bedeutung dieser sogenannten Widerstandskapazität erhellt aus der folgenden einfachen Betrachtung.

Beträgt der Abstand der Elektroden in dem Widerstandsgefäße ℓ *cm*, der Querschnitt derselben q cm^2, so ist nach der früher abgeleiteten Formel[2]) der Widerstand dieser Schicht gegeben durch die Beziehung:

$$r = \frac{\ell}{q.\,k.}$$

wenn k das in absoluten Einheiten gemessene spezifische Leitvermögen der in dem Widerstandsgefäße befindlichen Flüssigkeit bezeichnet.

Der Bruch $\frac{\ell}{q}$, der für jedes Widerstandsgefäß eine Konstante ist, läßt sich daher durch eine einfache Widerstandsmessung bestimmen, wenn das spezifische Leitvermögen der jeweiligen Flüssigkeit bekannt ist.

Dieser Bruch

$$\frac{\ell}{q} = \gamma$$

ist die sogenannte Widerstandskapazität des jeweilig benützten Gefäßes.

[1]) Wiedemann, Annalen 11, 653 (1880).
[2]) p. 12.

Füllt man nun in dasselbe Widerstandsgefäß, dessen Widerstandskapazität γ durch vorherige Messungen ermittelt ist, einen Elektrolyten von dem spezifischen Leitvermögen x, so besteht zwischen x und dem nunmehr gefundenen Widerstande R die Beziehung

$$R = \frac{\gamma}{x} \text{ oder } x = \frac{\gamma}{R}$$

Werden die Widerstände r und R nicht in absoluten Einheiten, sondern in Ohm gemessen, so haben wir zu berücksichtigen, daß

$$1 \text{ Ohm} = 10^9 \text{ abs. E.}$$

ist. Beträgt also der in Ohm gemessene Widerstand r', so ist der in absoluten Einheiten gemessene Widerstand:

$$r = r' \times 10^9$$

Wir erhalten dann für das in reziproken Ohm gemessene Leitvermögen k' die Beziehung:

$$k' = \frac{l}{qr'} \text{ und } k' = k \times 10^9$$

Das in reziproken Ohm gemessene spezifische Leitvermögen einiger Normalflüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen beträgt nach den Messungen von F. Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst:[1])

Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit

$$d\,\frac{18}{4} = 1{\cdot}222 - 1{\cdot}224$$

Temperatur	k'
10° C	0·6408
12	0·6656
14	0·6904
16	0·7151
18	0·7398
20	0·7645
22	0·7890

Gesättigte Kochsalzlösung

Temperatur	k'
10° C	0·1779
12	0·1872
14	0·1966
16	0·2062
18	0·2160
20	0·2259
22	0·2360

Normale Kaliumchloridlösung

Temperatur	k'
10° C	0·08319
12	0·08689
14	0·09063
16	0·09441
18	0·09822
20	0·10207
22	0·10594

[1]) Wiedemann, Annalen **64**, 417 (1898).

$\frac{1}{10}$ normale Kaliumchloridlösung

Temperatur	k'
10^0 C	0·00933
12	0·00979
14	0·01025
16	0·01072
18	0·01119
20	0·01167
22	0·01215

$\frac{1}{50}$ normale Kaliumchloridlösung

Temperatur	k'
10^0 C	0·001994
12	0·002093
14	0·002193
16	0·002294
18	0·002397
20	0·002501
22	0·002606

$\frac{1}{100}$ normale Kaliumchloridlösung

Temperatur	k'
10^0 C	0·001020
12	0·001070
14	0·001121
16	0·001173
18	0·001225
20	0·001278
22	0·001332

Will man die Leitvermögen der zu untersuchenden Flüssigkeiten auf das Leitvermögen des Quecksilbers als Einheit zurückbeziehen, so muß das in den vorstehenden Tabellen angegebene Leitvermögen der Normalflüssigkeiten umgerechnet werden.

Für das auf das legale Ohm als Widerstandseinheit bezogene Leitvermögen besteht die Formel:

$$k' = \frac{l}{q\, r'}$$

Nimmt man als Widerstandseinheit den Widerstand einer auf 0^0 C abgekühlten Quecksilbersäule von normalen Dimensionen, d. h. von 1 *cm* Länge und 1 cm^2 Querschnitt, so erhalten wir für das auf diese Widerstandseinheit bezogene Leitvermögen der fraglichen Flüssigkeit:

$$k'' = \frac{l}{q.\, r''}$$

Nun ist aber der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 *m* Länge und 1 mm^2 Querschnitt gleich einer Siemenseinheit und wir haben ferner die Relation:

$$1 \text{ S. E.} = 0{\cdot}9407 \text{ Ohm}$$

Es ist mithin der Widerstand einer Quecksilbersäule von normalen Dimensionen gleich

$$0{\cdot}00009407 \text{ Ohm}$$

daher

$$r'' = \frac{r'}{0{\cdot}00009407}$$

und dem entsprechend:

$$k'' = k' \times 0{\cdot}00009407 = \frac{k'}{10630}$$

Um also die Leitvermögen der zu untersuchenden Flüssigkeiten auf die des Quecksilbers als Einheit zu beziehen, müssen für die Berechnung der Widerstandskapazität die in den obigen Tabellen angegebenen Leitvermögen durch 10630 dividiert werden.

Flüssige Leiter und Lösungen.

Reine flüssige Verbindungen sind meist schlechte Leiter der Elektrizität. Bleekrode[1]) fand, daß von den Säuren nur die Cyanwasserstoffsäure einigermaßen gut leitet, während die Verbindungen:

$$HCl,\; HBr,\; HJ,\; H_2S,\; H_3As,\; SO_2,\; CO_2,\; Bo_2O_3,\; As_2O_3,\; SO_3$$

sehr schlecht leiten. Auch das geschmolzene Chromsäureanhydrid leitet nach Hittorf nicht.

Das Wasser leitet umso schlechter, je reiner es ist, und da die Herstellung von absolut reinem Wasser ein bis heute noch ungelöstes Problem ist, so ist man versucht zu glauben, daß ganz reines Wasser die Elektrizität überhaupt kaum leiten würde. Für das reinste bisher dargestellte Wasser bestimmten F. Kohlrausch und Heydweiller[2]) das Leitvermögen zu:

$$0{\cdot}043 \times 10^{-6} \text{ bei } 18^0 \text{ C.}$$

Dagegen ist das Leitvermögen von

schnell destilliertem Wasser	$1{\cdot}31 \times 10^{-6}$
Wasser mit Glaskühler destilliert . . .	$(5{\cdot}74 \text{ bis } 13{\cdot}61) \times 10^{-6}$
Regenwasser	$(9{\cdot}67 \text{ bis } 18{\cdot}39) \times 10^{-6}$
geschmolzenem Schnee	$(4{\cdot}36 \text{ bis } 10{\cdot}10) \times 10^{-6}$

Läßt man reines Wasser in einer Platinschale unter einer Glasglocke stehen, so steigt innerhalb 20 Stunden sein Leitvermögen von $0{\cdot}83 \times 10^{-6}$ auf $3{\cdot}72 \times 10^{-6}$ und innerhalb 1060 Stunden auf $31{\cdot}89 \times 10^{-6}$.[3])

Für organische Flüssigkeiten hat besonders Walden[4]) sehr wertvolle Messungen des Leitvermögens ausgeführt, wobei auf die Reinheit der für die Messungen benützten Präparate ganz besondere Aufmerksamkeit verwendet wurde. Die Leitvermögen der meisten von Walden untersuchten Flüssigkeiten liegen bei 25° C. zwischen 1×10^{-7} und 5×10^{-7}.

Größer ist das Leitvermögen der Alkohole und Aldehyde. So fand Walden:

Substanz	k	Temperatur
Methylalkohol	$1{\cdot}45 \times 10^{-6}$	25° C
Aethylalkohol	$0{\cdot}1 \text{ bis } 0{\cdot}2 \times 10^{-6}$	25
Acetaldehyd	$0{\cdot}120 \times 10^{-5}$	0
Propionaldehyd	$0{\cdot}95 \times 10^{-6}$	25
	$0{\cdot}698 \times 10^{-6}$	0
Valeraldehyd	$0{\cdot}994 \times 10^{-7}$	25
	$0{\cdot}794 \times 10^{-7}$	0

Exzeptionell hohe Leitvermögen zeigten die folgenden Verbindungen:

[1]) Wiedemann, Annalen 3, 161 (1878).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 317 (1894)
[3]) F. Kohlrausch, Poggendorffs Annalen, Ergänzungsband 8, 1 (1876).
[4]) Zeitschr. für physik. Chemie 46, 103 (1903).

Substanz	k	Temperatur
Formamid	$4{\cdot}7 \times 10^{-5}$	25° C
Acetamid	$29{\cdot}0 \times 10^{-5}$	—
Nitrosodimethylin....	3×10^{-5}	—
Acetylaceton	$1{\cdot}6 \times 10^{-5}$	—
Ameisensäure	$1{\cdot}5 \times 10^{-5}$	—

Es ist eine alte Erfahrung, daß ein Gemenge von zwei schlechten Leitern der Elektrizität ein vergleichsweise hohes Leitvermögen zeigt, und zwar ist das Leitvermögen für geringe Verunreinigungen sehr viel empfindlicher als andere für die Reinheit einer Flüssigkeit verwendete Symptome, wie z. B. der Siedepunkt. Das folgende der Untersuchung von Walden entnommene Beispiel mag das erläutern. Eine Probe von Schwefelsäure-Dimethylester [SO_2 $(O\,CH_3)_2$] vom Siedepunkte 75° C. zeigte das Leitvermögen

$$k = 0{\cdot}89 \times 10^{-5}$$

Nach dem Schütteln mit Phosphorsäureanhydrid und erneuter Destillation im Vakuum war das Leitvermögen auf den Wert

$$k = 2{\cdot}6 \times 10^{-6}$$

gesunken, ohne daß der Siedepunkt sich geändert hätte. Nach nochmaliger Destillation über Phosphorsäureanhydrid sank das Leitvermögen auf den Wert:

$$k = 1{\cdot}0 \times 10^{-6}$$

herab, der Siedepunkt hatte hingegen seinen alten Wert (75° C) behalten. Nachdem das Präparat ein Jahr in einem gut verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt worden war, konnte keinerlei Änderung des Siedepunktes, wohl aber eine Steigerung des Leitvermögens auf den Wert:

$$k = 14{\cdot}1 \times 10^{-5}$$

konstatiert werden.

Durch Faktionieren und Ausfrieren gereinigtes Formamid hatte bei 25° C das Leitvermögen:

$$k = 308 \times 10^{-5}$$

Das Präparat wurde über kalziniertem Glaubersalz getrocknet und aufs neue fraktioniert: der Siedepunkt hatte sich nicht geändert, das Leitvermögen war aber auf den Wert:

$$k = 4{\cdot}7 \times 10^{-5}$$

herabgesunken.

Die Erscheinung, daß Gemenge an und für sich schlecht leitender Substanzen relativ gute Leiter sein können, zeigt sich besonders an den wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, die im reinen Zustande zu den schlecht leitenden Substanzen gehören.

So wichtig nun auch gerade diese Verhältnisse für die uns augenblicklich beschäftigenden Probleme sind, so muß ich es mir doch versagen, auf die älteren Messungen von Hankel, Becquerel, Wiedemann, Saweljew, Beetz u. a. einzugehen. Ich will nur die Resultate der ausgedehnten und mit der größten Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen anführen, die F. Kohlrausch teils allein, teils im Verein mit Grotrian und Nippoldt publiziert hat. Dieselben beziehen sich auf wässerige Lösungen, die auch wir zunächst ausschließlich betrachten wollen.[1])

[1]) Die in Betracht kommenden Abhandlungen sind: F. Kohlrausch, Poggendorffs Annalen **159**, 233 (1876); Wiedemanns Annalen **6**, 145 (1879). — F. Kohlrausch und Nippoldt, Poggendorffs Annalen **138**, 379 (1869). — F. Kohlrausch und Grotrian, Ibid. **154**, 1, 125 (1875). Eine vollständige Zusammenstellung aller bisher bestimmten Leitvermögen findet man in: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, B. G. Teubner, 1898.

Die wichtigste, in erster Linie zu beantwortende Frage ist die nach der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Konzentration der Lösungen.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

P die Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung,

k das in reziproken Ohm ausgedrückte Leitvermögen bei 18° C.

Elektrolyt	P	k×10⁴	Elektrolyt	P	k×10⁴	Elektrolyt	P	k×10⁴
KCl . . .	5	690		20	912		20	1018
	10	1359		30	926		25	1089
	15	2020		40	845		35	1062
	20	2677		50	630	$Pb(NO_3)_2$	5	191
	21	2810		60	369		10	322
$NaCl$ . . .	5	672	KBr . . .	5	465		15	429
	10	1211		10	928		20	521
	15	1642		20	1907		25	600
	20	1957		30	2923		30	668
	25	2135	KJ	5	338	K_2SO_4 . .	5	458
$LiCl$ . . .	5	733		10	680		10	860
	10	1218		20	1455	Na_2SO_4 .	5	409
	20	1676		30	2303		10	687
	30	1399		40	3168		15	886
$(NH_4)Cl$.	5	918	NaJ . . .	5	298	$MgSO_4$ . .	5	263
	10	1776		10	581		10	414
	15	2586		20	1144		15	480
	20	3365		30	1653		20	476
	25	4025		40	2111		25	415
$BaCl_2$ . . .	5	389	$AgNO_3$ . .	5	256	$ZnSO_4$ . .	5	191
	10	733		10	476		10	321
	15	1051		20	872		15	415
$SrCl_2$ . . .	5	483		30	1239		20	468
	10	886		40	1565		30	444
	15	1231		50	1856	$CuSO_4$ . .	5	189
$CaCl_2$ . . .	5	643	KNO_3 . .	5	454		10	320
	10	1141		10	839		15	421
	15	1505		15	1186	K_2CO_3 . .	5	561
	20	1728		20	1505		10	1038
	25	1781	$NaNO_3$ . .	5	436		20	1806
$MgCl_2$ . .	5	683		10	782		30	2222
	10	1128		20	1303		40	2168
	20	1402		30	1606		50	1469
	30	1061	$Cu(NO_3)_2$	5	365	Na_2CO_3 .	5	451
$ZnCl_2$ . . .	5	483	(t = 15° C)	10	635		10	705
	10	727	(Long) . .	15	858		15	836

Elektrolyt	P	k×10⁴	Elektrolyt	P	k×10⁴	Elektrolyt	P	k×10⁴
H Cl . . .	5	3948		43·4	6998		80	1105
	10	6302		49·6	6341		90	1075
	15	7453		55·8	5652		99·4	85
	20	7615		62·0	4964	K HO . . .	4·2	1464
	25	7225	H_2SO_4 . .	5	2085		8·4	2723
	30	6620		10	3915		12·6	3763
	35	5910		15	5432		16·8	4558
	40	5152		20	6527		25·2	5403
H Br . . .	5	1908		25	7171		33·6	5221
	10	3549		30	7388		42	4212
	15	4940		35	7243	Na HO . .	5	1969
HNO_3 . .	6·2	3123		40	6800		10	3124
	12·4	5418		45	6164		20	3270
	18·6	6901		50	5405		30	2022
	24·8	7676		55	4576		40	1164
	31·0	7819		60	3726			
	37·2	7545		70	2157			

Ein Blick auf die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Zahlen lehrt, daß von irgendwelcher Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und dem Prozentgehalte der Lösungen keine Rede sein kann. Ja in der Mehrzahl der Fälle steigt das Leitvermögen mit zunehmender Konzentration bis zu einem gewissen Maximalwert und nimmt dann wieder ab. Das Bestehen dieses Maximums des Leitvermögens haben schon de la Rive und Matteucci wenn auch auf Grund ziemlich unsicherer Beobachtungen behauptet. Mit voller Schärfe wurde es zuerst von Hankel[1]) nachgewiesen, und auch die Messungen von F. Kohlrausch haben zahlreiche Beweise für seine Existenz erbracht. So hat z. B. Natriumhydroxyd das maximale Leitvermögen 3482 bei einem Gehalt von 15·2 %. Die Schwefelsäure zeigt sonderbarerweise zwei Maxima des Leitvermögens auf, zwischen denen ein Minimum liegt. Es ist nach F. Kohlrausch

I. Maximum . . 7388 bei 30·0 % H_2SO_4
Minimum . . 979 „ 84·0 % „
II. Maximum . . 1102 „ 92·0 % „

W. Kohlrausch,[2]) der dieses Resultat vollinhaltlich bestätigt hat, wies gleichzeitig auf die große Empfindlichkeit des minimalen Leitvermögens hin. Die Zusammensetzung der Lösung von minimalem Leitvermögen entspricht sehr angenähert dem Hydrat

$$H_2SO_4 + H_2O = 84·5\,\%\ H_2SO_4$$

Es genügt der Zusatz von 0·17 % Wasser oder 0·25 % Schwefelsäure, um das Leitvermögen um ein bedeutendes zu steigern.

In besonders auffallender Weise zeigen nach den Messungen von F. Goldschmidt[3]) die wässerigen Auflösungen von Ammoniak die Erscheinung des maximalen Leitvermögens.

[1]) Poggendorff, Annalen 69. 285 (1846).
[2]) Wiedemann, Annalen 17, 69 (1882).
[3]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 28, 97 (1901.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet m die Anzahl der in einem Liter der Lösung enthaltenen Grammolekulargewichte Ammoniak, k das in reziproken Ohm gemessene Leitvermögen

m	$k \times 10^4$	m	$k \times 10^4$
0·0109	1·220	1·081	10·57
0·0219	1·730	1·586	11·77
0·0553	2·718	2·190	12·70
0·1107	3·843	2·955	12·96
0·3148	6·339	3·521	12·91
0·541	7·882	4·720	12·18
0·666	8·776	7·930	8·703
0·817	9·510	9·204	7·910
0·953	10·02	12·89	4·323

Für eine etwa dreifach normale Ammoniaklösung tritt also ein deutliches Maximum der Leitfähigkeit ein.

Bei steigender Temperatur nimmt das Leitvermögen der Lösungen in einer mit der Konzentration veränderlichen Weise zu. Man kann im allgemeinen sagen, daß das Leitvermögen mit steigender Temperatur umso langsamer wächst, je größer es ist, so daß sich die Unterschiede zwischen den Lösungen von verschiedenem Leitvermögen bei höherer Temperatur ausgleichen. Setzt man

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

so haben nach Kohlrausch die drei Faktoren k_0, α und β für verschieden konzentrierte Lösungen die folgenden Werte:

Elektrolyt	P	$k_0 \times 10^8$	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^6$
K Cl . . .	5	455	274	+ 71
	10	923	253	58
	15	1402	236	51
	20	1898	222	33
(NH_4) Cl .	5	610	269	67
	10	1216	245	61
	15	1826	223	47
	20	2403	220	13
Na Cl . . .	5	430	295	103
	10	779	293	95
	15	1066	282	103
	20	1255	293	101
Li Cl . . .	5	460	311	103
	10	781	291	111
	30	914	257	208
	40	487	349	327
Ba Cl_2 . .	5	250	294	90
	10	479	282	77
	15	698	267	80
	24	1038	252	75
Mg Cl_2 . .	5	433	300	116
	10	715	303	99
	30	602	371	295
Ca Cl_2 . .	5	412	295	86
	10	748	277	87
	20	1151	263	87
	25	1168	278	75
	30	1077	276	131
	35	847	312	156
(NH_4) NO_3	49·3	2561	235	19
Na HO . .	2·61	256	298	9
	42·7	639	889	4467
H NO_3 . .	6·2	2259	220	— 42
	12·4	3980	206	— 29
	24·8	5760	186	— 7
	49·6	4562	214	+ 15

Für die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens extrem verdünnter Lösungen gemäß der Formel:

$$k_t = k_{18} [1 + \alpha (t - 18) + \beta (t - 18)^2]$$

berechnet F. Kohlrausch[1]) unter Zugrundelegung der Messungsresultate von Déguisne die folgenden Werte:

Elektrolyte	α	β gefunden	β berechnet
HNO_3	0·0163	— 0·000016	— 0·000018
HCl	164	— 015	— 017
H_2SO_4	165	— 016	— 016
H_3PO_4	169	— 001	— 008
KHO	190	+ 032	+ 026
KNO_3	210	+ 062	+ 058
KJ	212	058	062
$AgNO_3$	216	067	068
KCl	217	067	070
NH_4Cl	219	068	073
$NaNO_3$	220	075	075
BaN_2O_6	220	075	075
KFl	222	079	078
K_2SO_4	222	077	078
PbN_2O_6	224	078	081
$BaCl_2$	225	083	083
$NaCl$	226	084	084
$SrSO_4$	228	084	088
Na_2SO_4	233	097	096
$MgSO_4$	238	095	104
$NaHC_4H_4O_4$	241	109	109
$NaFl$	242	102	111
$NaC_2H_3O_2$	242	110	111
$NaC_5H_9O_2$	243	111	112
Na_2CO_3	262	151	143

Den berechneten Werten von β liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Konstanten β und α miteinander durch die Formel

$$\beta = 0·0163 (\alpha - 0·0174)$$

mit einander verknüpft sind.

Die gefundenen und die berechneten Werte von β stimmen in der Tat sehr angenähert untereinander überein.

Die sehr geringe Verschiedenheit der Temperaturveränderlichkeit der Leitvermögen der verschiedenen Elektrolyte legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei im wesentlichen um eine Verminderung der Bewegungshindernisse handelt, denen die Ionen in dem Wasser begegnen.

Kohlrausch hatte — allerdings auf Grund einer ziemlich weitgehenden Extrapolation — den Schluß gezogen, daß bei etwa — 39° C das Leitvermögen der gelösten Elektrolyte erlöschen müsse. Jakob Kunz[2]) wies nach, daß die Erfahrung

---

[1]) Sitzungsber. der Berliner Akademie 42, 1026 (1901).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 42, 591 (1903). Comptes rendus 135, 788 (1902).

diesen Schluß nicht bestätigt. Kunz mußte allerdings, um die nötigen Unterkühlungen erreichen zu können, mit sehr konzentrierten Lösungen arbeiten, diese zeigten aber noch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen endliche Leitvermögen. Einige Beispiele mögen das erläutern. Die Leitvermögen sind in Z. G. S. gegeben.

Schwefelsäure

56·26%		60·90%	
t	k × 10⁴	t	k × 10⁴
0	2842·83	0	2320·69
— 9·91	2145·34	— 10·49	1708·72
— 20·28	1528·69	— 20·27	1236·55
— 25·47	1271·29	— 33·37	718·66
— 32·40	927·27	— 51·91	193·93
— 51·85	179·94	— 69·88	13·12

Calciumchlorid 29%		Natriumhydroxyd 27·11%	
t	k × 10⁴	t	k × 10⁴
0	1102·84	0	1030·65
— 11·87	771·19	— 10·09	630·94
— 20·81	596·56	— 20·16	341·78
— 30·36	368·58	— 30·19	107·41

Auch die graphische Darstellung der Leitvermögen als Funktionen der Temperatur läßt erkennen, daß sich die betreffenden Kurven der Temperaturachse asymptotisch nähern, und dieselbe erst bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur schneiden würden. Die Leitvermögen lassen sich nicht für das ganze Bereich der Temperaturen durch die von F. Kohlrausch benützte quadratische Formel

$$k_t = k_0 \, (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

darstellen, unterhalb — 30° C fallen die gemessenen Leitvermögen mit sinkender Temperatur langsamer als die nach der Formel berechneten. Würden die Leitfähigkeiten wirklich erst beim absoluten Nullpunkte der Temperatur erlöschen, so hätten wir für die Elektrolyte das genaue Gegenteil zu dem Verhalten der Metalle zu konstatieren, deren Widerstand, wie wir früher gesehen haben, bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur den Wert Null erreicht.

Auffallend groß ist der Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen des reinsten bisher dargestellten Wassers. Nach den Messungen von F. Kohlrausch und Heydweiller ist der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens umso größer, je reiner das Wasser ist, und zwar lassen sich die Resultate der mit den reinsten Destillaten ausgeführten Messungen darstellen durch die empirische Formel:

$$\frac{dK}{dt} = 0{\cdot}0014 \times 10^{-10} + 0{\cdot}021 \, K \quad (Hg = 1)$$

Das additive Glied 0·021 K halten sie für den Temperaturkoeffizienten der auch ihrem reinsten Wasser noch anhaftenden Verunreinigungen. Es darf übrigens nicht verschwiegen werden, daß das Leitvermögen des Wassers weder bei der Temperatur der maximalen Dichte, noch beim Abkühlen unter den Gefrierpunkt irgend etwas Abnormes erkennen läßt.

Es sei hier noch auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß sich das erste Maximum des Leitvermögens der Schwefelsäure mit der Temperatur ver-

schiebt: je höher die Temperatur ist, bei einem umso höheren Prozentgehalt an H_2SO_4 tritt das Maximum des Leitvermögens ein. Bezeichnen wir die Temperatur mit t, den dem maximalen Leitvermögen entsprechenden Prozentgehalt an Schwefelsäure mit P, so ergibt sich nach Kohlrausch:

t	P
0° C	30·2
10	30·9
20	31·7
30	32·5
40	33·5
50	34·1
60	34·5
70	35·4

Andere äußere Einflüsse, wie z. B. Belichtung und Beschattung, haben, falls alle Temperaturänderungen sorgfältig vermieden werden, keinen Einfluß auf das Leitvermögen.

Molekulares Leitvermögen.

Um die etwaigen Beziehungen zwischen dem Leitvermögen gelöster Substanzen und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, ist es rationeller, die Konzentrationen der Lösungen nicht durch die Prozente, sondern durch die in der Volumeinheit der Lösung enthaltene Anzahl der Molekulargewichte auszudrücken. Es ergibt sich dann für das Leitvermögen die Formel:

$$k = \lambda \eta - \lambda' \eta^2$$

wo k das in reziproken Ohm ausgedrückte Leitvermögen, η die in einem Kubikzentimeter der Lösung enthaltene Anzahl von Grammolekulargewichten des betreffenden Elektrolyten bezeichnet. Bei vorgeschrittener Verdünnung der Lösungen, wo Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und der Menge der gelösten Substanz besteht, wird

$$k = \lambda \eta$$

so daß

$$\lambda = \frac{k}{\eta}$$

das einem Molekulargewicht entsprechende Leitvermögen, also das sogenannte molekulare Leitvermögen der gelösten Substanz angibt.

Bei der Ermittlung der molekularen Leitvermögen gelöster Elektrolyte ergab sich das wichtige Resultat, daß dasselbe bei zunehmender Verdünnung der Lösungen bis zu einem Maximalwert steigt, der bei weiterer Verdünnung keine wesentliche Veränderung mehr erleidet. Die folgenden Daten, welche den Untersuchungen von Kohlrausch,[1] Kohlrausch und v. Steinwehr[2] sowie Kohlrausch und Grüneisen[3] über das Leitvermögen verschiedener Elektrolyte bei 18° C entnommen sind, erweisen diese Tatsache.

[1] Sitzungsber. der Berliner Akademie **44**, 1002 (1900).
[2] Ibid. **26**, 581 (1902).
[3] Ibid. **40**, 1215 (1904).

In den Tabellen bezeichnet v das in Litern ausgedrückte Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht der entsprechenden Verbindung enthält. Die unter λ verzeichneten Zahlen geben die molekularen Leitvermögen bei 18° C.

v	K Cl λ	Na Cl λ	Li Cl λ	Rb Cl λ	Cs Cl λ
10000	129·07	108·10	98·14	132·30	132·30
5000	128·77	107·82	97·85	—	132·00
2000	128·11	107·18	97·19	—	131·38
1000	127·34	106·49	96·52	130·30	130·68
500	126·31	105·55	95·62	—	129·52
200	124·41	103·78	93·92	—	127·47
100	122·43	101·95	92·14	125·30	125·20
50	119·96	99·62	89·91	—	—
20	115·75	95·71	86·12	—	—
10	112·03	92·02	82·42	113·90	113·55
5	107·96	87·73	77·93		
2	102·41	80·94	70·71		

v	$K NO_3$ λ	$Na NO_3$ λ	$Li NO_3$ λ	$K JO_3$ λ	$Na JO_3$ λ
10000	125·50	104·55	94·46	97·64	76·69
5000	125·18	104·19	94·15	97·34	76·44
2000	124·44	103·53	93·52	96·72	75·83
1000	123·65	102·85	92·87	96·04	75·19
500	122·60	101·89	91·97	95·04	74·30
200	120·47	100·06	90·33	93·19	72·62
100	118·19	98·16	88·61	91·24	70·86
50	115·21	95·66	86·41	88·64	68·56
20	109·86	91·43	82·72	84·06	64·43
10	104·79	87·24	79·19	79·67	60·46
5	98·74	82·28	75·01	74·34	55·45

v	$Li JO_3$ λ	K Br λ	K J λ	K C N S λ	$K Cl O_3$ λ
10000	66·66	131·15	129·76	120·22	118·63
5000	66·43	130·86	129·50	120·02	118·35
2000	65·87	130·15	128·97	119·38	117·68
1000	65·27	129·38	128·25	118·64	116·92
500	64·43	128·32	127·21	117·65	115·84
200	62·89	126·40	125·33	115·81	113·84
100	61·23	124·40	123·44	113·95	111·64
50	59·05	121·87	121·10	111·59	108·81
20	55·26	117·78	117·26	107·74	103·74
10	51·50	114·22	113·98	104·28	99·19
5	46·88	110·40	—	—	93·73

v	K Fl λ	Na Fl λ	Tl Fl λ	Tl Cl λ	Tl NO_3 λ
10000	110·47	89·35	114·38	130·33	126·63
5000	110·22	89·06	114·64	130·00	126·30
2000	109·57	88·49	114·45	129·18	125·61
1000	108·89	87·86	113·25	128·23	124·70
500	107·91	86·99	111·29	126·81	123·48
200	106·16	85·27	108·18	123·73	121·11
100	104·28	83·48	105·44	120·21	118·38
50	101·87	81·10	102·22	—	—
20	97·73	77·03	97·38	—	107·93
10	94·02	73·14	92·61	—	101·19
5	—	68·0	—	—	—
2	82·6	60·0	78·78	—	—

v	Ag NO_3 λ	Ba Cl_2 λ	Ba $(NO_3)_2$ λ	Sr $(NO_3)_2$ λ	Ca Cl_2 λ
10000	115·01		115·32	111·74	115·17
5000	114·56		114·65	111·07	114·55
2000	113·88	117·01	113·30	109·76	113·34
1000	113·14	115·60	111·72	108·31	111·96
500	112·07		109·50	106·35	110·07
200	110·03		105·29	102·74	106·70
100	107·80	106·67	100·96	99·04	103·37
50	—	102·53	95·66	94·52	99·38
20	99·50	96·04	86·81	87·30	93·29
10	94·33	90·78	78·94	80·93	88·19
5	—	85·18	70·18	73·80	82·79
2	77·5	77·29	56·60	62·72	74·92
1	67·6	70·14		52·07	67·54

v	Ca $(NO_3)_2$ λ	Mg Cl_2 λ	Pb $(NO_3)_2$ λ	K_2 SO_4 λ	Li_2 SO_4 λ
10000	111·91	109·43	120·73	130·76	
5000	111·19	108·87	119·94	130·08	
2000	109·93	107·68	118·08	128·57	97·86
1000	108·43	106·35	116·13	126·93	96·42
500	106·54	104·53	113·54		
200	103·07	101·30	108·68	120·29	
100	99·53	98·14	103·55	115·84	86·85
50	95·18	94·33	97·01	110·38	82·18
20	88·41	88·47	86·38	101·93	74·69
10	82·48	83·42	77·27	94·91	68·16
5	75·94	77·84	67·36	87·76	61·05
2	65·70	69·50	53·21	78·48	50·52
1	55·86	61·45	42·02	71·59	41·35

v	$K_2C_2O_4$ λ	$MgSO_4$ λ	$ZnSO_4$ λ	$CdSO_4$ λ	$CuSO_4$ λ
10000	125·16	109·90	109·53	109·84	109·95
5000	124·90	108·07	107·45	107·60	107·90
2000	123·89	104·21	103·16	102·93	103·56
1000	122·52	99·89	98·39	97·72	98·56
500	120·53	94·14	92·05	90·92	91·94
200	116·80	84·53	81·76	79·70	80·98
100	112·89	76·21	72·76	70·34	71·74
50	108·13	67·68	63·73	60·95	62·40
20	100·83	56·92	52·68	49·60	51·16
10	94·84	49·68	45·34	42·21	43·85
5	88·62	43·19	39·08	35·89	37·66
2				28·74	
1	73·66	28·91	26·21	23·58	25·77

v	$CaCrO_4$ λ				
1000	106·90				
500	102·10				
200	93·12				
100	85·03				
50	76·56				
20	65·93				
10	58·77				
5	52·53				
2	45·03				
1	38·98				

Diese molekularen Leitvermögen lassen sich mit einer für die meisten Zwecke vollkommen ausreichenden Genauigkeit durch die Formel

$$\lambda = a - b\eta^{\frac{1}{3}}$$

darstellen, wo a und b zwei für jeden Elektrolyten charakteristische Konstanten sind.

Vollkommen genauen Anschluß an die Beobachtungen erhält man durch die etwas kompliziertere Formel:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda^p} = cv^{-\frac{1}{2}}$$

in der λ_0, p und c für jeden Elektrolyten charakteristische Konstanten sind.

Diese beiden von F. Kohlrausch angegebenen Interpolationsformeln sind nur für verdünnte Lösungen — etwa von v = 10 aufwärts — anwendbar.

Man hätte erwarten können, daß das Radiumbromid wegen der merkwürdigen ionisierenden Wirkungen, die es auf Gase ausübt, auch in bezug auf sein Leitvermögen ein exzeptionelles Verhalten zeigen würde. Die Messungen von Kohlrausch und Henning[1]) haben jedoch erwiesen, daß dem nicht so ist.

---

[1]) Verh. der deutsch. physik. Ges. 6, 1 (1904).

Die unter η angegebenen Werte sind mit Hilfe des von Mme. Curie ermittelten Atomgewichtes

$$Rd = 225$$

berechnet, sie geben die Anzahl der in einem Kubikzentimeter der Lösung enthaltenen Grammäquivalente:

$\eta \times 10^3$	λ (bei 18° C)
0·0490	99·9
0·01715	106·6
0·00842	110·7
0·001361	117·8
0·000712	120·1
0·000305	121·7
0·0000875	123·6

Aus diesen Daten extrapoliert man für das maximale Leitvermögen den Wert:

$$\lambda_0 = 125$$

Derselbe stimmt nahezu vollständig mit dem für das Bromid des Bariums gefundenen Werte

$$\lambda_0 = 123{\cdot}6$$

überein, was bei der engen chemischen Analogie zwischen Radium und Barium nicht wundernehmen kann.

Für die neutralen Salze tritt ausnahmslos die Erscheinung ein, daß das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung steigt, um schließlich bei extremer Verdünnung einen im wesentlichen nicht weiter veränderlichen Wert anzunehmen. Nur bei den Säuren und den Alkalien fand Kohlrausch,[1]) daß nach Erreichung des maximalen Leitvermögens bei weiterer Verdünnung wieder eine Abnahme des molekularen Leitvermögens eintrat. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hier die Verunreinigung des Lösungswassers durch Ammoniak und Kohlensäure störend wirkt.

Die wahrscheinlichsten Maximalwerte des molekularen Leitvermögens betragen bei 18° C:

KCl	130·10	$NaFl$	90·15	$^1/_2\ CaCl_2$	117·50
$NaCl$	108·99	$TlFl$	112·50	$^1/_2\ Ca(NO_3)_2$	113·85
$LiCl$	98·88	$TlCl$	131·47	$^1/_2\ MgCl_2$	111·40
KNO_3	126·50	$TlNO_3$	127·75	$^1/_2\ Pb(NO_3)_2$	123·30
$NaNO_3$	105·33	$AgNO_3$	115·80	$^1/_2\ CuSO_4$	115·30
$LiNO_3$	95·18	$CsCl$	133·6	$^1/_2\ ZnSO_4$	114·71
KJO_3	98·49	$RbCl$	133·0	$^1/_2\ CdSO_4$	115·59
$NaJO_3$	77·42	NH_4Cl	130·1	$^1/_2\ MgSO_4$	114·58
$LiJO_3$	67·36	$^1/_2\ K_2SO_4$	133·5	$^1/_2\ H_2SO_4$	387·7
KBr	132·30	$^1/_2\ Na_2SO_4$	114·1	HCl	383·9
KJ	131·10	$^1/_2\ Li_2SO_4$	101·98	HNO_3	378·8
$KCNS$	121·30	$^1/_2\ BaCl_2$	121·4	KHO	239·3
$KClO_3$	119·70	$^1/_2\ Ba(NO_3)_2$	117·75	$NaHO$	218·4
KFl	111·35	$^1/_2\ Sr(NO_3)_2$	113·7		

Es ist auffallend, daß diese Grenzwerte für jede Gruppe von Elektrolyten, wenn auch keineswegs gleich groß, wie Bouty und Arrhenius ursprünglich meinten, so doch jedenfalls von derselben Größenordnung sind.

[1]) Wiedemann, Annalen **26**, 161 (1885).

Dieses Resultat hat Ostwald[1]) im weitesten Umfang für die Salze und Säuren bestätigt. Er fand bei 25° C die folgenden, unendlich verdünnten Lösungen entsprechenden maximalen Leitvermögen:

HCl	426·6	$NaCl$	127·0	$LiCl$	117·0	KCl	151·3
HBr	428·4	$NaBr$	128·5	LiJ	117·3	KBr	152·4
HJ	426·0	NaJ	127·7	$LiNO_3$	111·7	KJ	152·1
HNO_3	415·4	$NaNO_3$	120·9	$LiClO_3$	103·1	KNO_3	144·5
$HClO_3$	409·0	$NaClO_3$	113·3	$LiClO_4$	114·2	$KClO_3$	138·4
$HClO_4$	391·3	$NaClO_4$	123·4			$KClO_4$	148·6
$(CH_3)HSO_4$	391·3	$(CH_3)NaSO_4$	97·2				
		$(C_2H_5)NaSO_4$	93·0				
		$(C_3H_7)NaSO_4$	88·3				
		$(C_4H_9)NaSO_4$	84·1				

Innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen haben Noyes und Coolidge[2]) das molekulare Leitvermögen vom Kochsalz und Kaliumchlorid gemessen.

Die Lösungen wurden unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes in einer luftdicht verschlossenen Bombe erhitzt. Das Leitvermögen des Lösungswassers wurde in derselben Bombe bei denselben Temperaturen ermittelt. Die spezifischen Volumina der Lösungen wurden ebenfalls bei denselben Temperaturen ermittelt, um die Anzahl der in der Volumeinheit der Lösungen enthaltenen Grammolekulargewichte der beiden Elektrolyten berechnen zu können. Die direkt gefundenen molekularen Leitfähigkeiten sind dann mit Hilfe der Formel von Kohlrausch:

$$\lambda = \lambda_0 - c\eta^{\frac{1}{3}}$$

auf abgerundete Konzentrationen interpoliert werden.

In den beiden nachfolgenden Tabellen bezeichnet n die in einem Liter der jeweiligen Lösungen aufgelöste Anzahl von Grammäquivalenten.

Natriumchlorid.

n	λ bei 18° C	bei 140° C	bei 218° C	bei 281° C	bei 306° C
0	110·3	512	782	984	1078
0·0005	107·18	493	747	926	1004
0·002	105·55	482	726	893	960
0·01	101·95	461	686	830	878
0·10	92·02	403	577	656	643

Kaliumchlorid.

n	λ bei 18° C	bei 140° C	bei 218° C	bei 281° C	bei 306° C
0	131·4	572	845	1041	1125
0·0005	128·12	—	—	—	1051
0·002	126·31	538	786	950	1007
0·01	122·43	—	—	—	922
0·1	112·03	447	620	699	686

Der maximale Wert des Leitvermögens ist für Natriumchlorid in dem Temperaturintervall von 0° C bis 280° C eine lineare Funktion der Temperatur:

$$(\lambda_0)_t = (\lambda_0)_{18} + 3{\cdot}34\,(t - 18)$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 1, 74; 97 (1887).
[2]) Ibid. 46, 323 (1900).

Für Kaliumchlorid gilt die lineare Formel

$$(\lambda_0)_t = (\lambda_0)_{18} + 3{\cdot}57\ (t - 18)$$

nur bis 218° C. Bei höherer Temperatur steigt die Leitfähigkeit langsamer mit der Temperatur, als dieser linearen Formel entspricht.

Mit steigendem Salzgehalt der Lösungen weichen die Kurven, welche die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur darstellen, immer mehr von der geraden Linie ab, und zwar durchweg in dem Sinne, daß die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur langsamer ansteigt, als der geraden Linie entspricht.

Es ergibt sich aus den oben erörterten Messungen von Kohlrausch und Ostwald das bedeutsame Resultat, daß die molekularen Leitvermögen additiv in bezug auf die Ionen der Elektrolyte sind. So finden wir aus den Daten von Ostwald:

$HCl - NaCl = 299{\cdot}6$	$KCl - NaCl = 24{\cdot}3$	$KCl - LiCl = 34{\cdot}3$
$HBr - NaBr = 299{\cdot}9$	$KBr - NaBr = 23{\cdot}9$	
$HJ - NaJ = 298{\cdot}3$	$KJ - NaJ = 24{\cdot}4$	$KJ - LiJ = 34{\cdot}8$
etc.	etc.	etc.

Ostwald wies übrigens nach, daß diese Beziehung auch für die Salze schwächerer Säuren besteht. So fand er, um nur ein Beispiel anzuführen:

$$KCHO_2 - NaCHO_2 = 22{\cdot}5$$
$$KCHO_2 - LiCHO_2 = 33{\cdot}0$$

also sehr angenähert dieselben Differenzen, die sich oben für die Salze stärkerer Säuren ergeben haben. Dasselbe fand er für die Salze der Essigsäure, Buttersäure und anderer organischer Säuren, die er in den Kreis seiner Untersuchungen zog.

Kohlrausch[1]) hat den aus diesem Befund erfließenden Gedanken, daß den einzelnen Teilmolekeln der gelösten Elektrolyte eine ihnen eigentümliche Leitfähigkeit zukomme, weiter verfolgt. Er brachte das Leitvermögen mit der Beweglichkeit der Teilmolekeln in Beziehung, wodurch überraschende Einblicke in die Vorgänge bei der Leitung des Stromes durch gelöste Elektrolyte gewonnen wurden.

Es ist schon wiederholt darauf hingewiesen worden, daß in den Leitern zweiter Ordnung der Transport der Elektrizität an den Transport der beiden zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden wandernden Ionen gebunden ist. Je beweglicher die Ionen also sind, eine umso größere Elektrizitätsmenge wird unter dem Einflusse einer bestimmten treibenden Kraft mit ihnen während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters passieren, desto größer wird also die Stromintensität sein. Denken wir uns nun einen Hohlwürfel von der Kantenlänge 1, also auch dem Volum 1. In diesem Würfel befinde sich eine Quantität der Lösung, die genau ein Grammolekulargewicht der gelösten Substanz enthält, so wird das Leitvermögen der in Frage kommenden Flüssigkeitsschicht gleich dem molekularen Leitvermögen der gelösten Substanz, also gleich λ sein. Es wirke nun an den beiden entgegengesetzten Seitenflächen unseres Würfels die treibende Kraft 1, so muß nach dem Ohmschen Gesetz die Stromintensität gleich λ sein. Bezeichnen wir nun die Beweglichkeit, d. h. die unter dem Einfluß der treibenden Kraft 1 erreichte Geschwindigkeit, für das Kation mit U, für das Anion mit V, die mit jedem Ion transportierte Elektrizitätsmenge mit $\pm \varepsilon$, wo das obere Vorzeichen für die Kationen, das untere für die Anionen gilt. Die Kationen transportieren dann durch den Querschnitt die Elektrizitätsmenge $+ \varepsilon U$ in der Richtung des abnehmenden Potentiales, die Anionen die Elektrizitäts-

[1]) Wiedemann, Annalen 6, 160 (1879).

menge — ε V in der entgegengesetzten Richtung. Im ganzen strömt also während der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge

$$\varepsilon U - (- \varepsilon V) = \varepsilon (U + V)$$

Nun gibt aber die während der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters strömende Elektrizitätsmenge nichts anderes als die Stromintensität J, die in unserem Falle gleich der molekularen Leitfähigkeit ist. Wir erhalten also:

$$J = \lambda = \varepsilon (U + V) = u + v$$

wenn wir

$$\varepsilon U = u \text{ und } \varepsilon V = v$$

setzen. Das molekulare Leitvermögen des gelösten Elektrolyten ist demnach gleich der Summe der Leitvermögen seiner Ionen, und zwar müssen die letzteren den Beweglichkeiten der Ionen proportional sein. Es kommt also alles darauf an, die Beweglichkeiten der Ionen zu messen.

Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen.

Wäre die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen eines Elektrolyten gleich groß, so liegt es auf der Hand, daß während der Elektrolyse bei Ausschluß der Polarisation, also z. B. zwischen Elektroden, die aus dem in dem gelösten Salz enthaltenen Metall bestehen, die gesamte Lösung zwischen den Elektroden dieselbe Konzentration behalten müßte. Das ist nun aber im allgemeinen nicht der Fall, vielmehr beobachtet man, daß die Lösung an der Anode konzentrierter, an der Kathode hingegen verdünnter wird. Hittorf[1]) erklärte diese Konzentrationsänderungen ganz folgerichtig durch die verschiedene Geschwindigkeit der Ionen unter dem Einfluß derselben treibenden Kraft. Legt z. B. ein Ion $\frac{1}{n}$ des Weges in derselben Zeit zurück, in welcher das andere Ion den Weg

$$1 - \frac{1}{n} = \frac{n-1}{n}$$

durchwandert, so werden sich auf der einen Seite $\frac{1}{n}$ Äquivalente mehr, auf der anderen $\frac{n-1}{n}$ Äquivalente weniger befinden als vor dem Beginn der Elektrolyse.

Man kann sich von der Richtigkeit dieses Schlusses leicht durch die Betrachtung des beistehenden Schemas überzeugen. In demselben mögen die Abstände der Linien voneinander Molekularabstände bezeichnen. Solange der Strom noch nicht eingewirkt hat, werden die Ionen die unter I verzeichnete Lage haben. Wandern die schwarzen Ionen eben so schnell zu dem negativen Pole wie die weißen zu dem positiven, so werden sich an beiden Elektroden je zwei Äquivalente der Ionen abscheiden und auf jeder Seite der Scheidewand befinden sich gleich viele Molekeln des unzersetzten Elektrolyten. Bewegen sich hingegen die weißen Ionen mit der doppelten Geschwindigkeit wie die schwarzen, so werden sich nach der Einwirkung des Stromes je drei freie Ionen auf jeder Seite der Scheidewand befinden, von dem unzersetzten Elektrolyten hingegen links 5, rechts aber nur 4 Molekeln. Es haben sich mithin die schwarzen Ionen in Summa rechts von der Scheidewand

[1]) Poggendorff, Annalen 89, 177 (1853).

um 1 vermehrt, die weißen hingegen links um 2, d. h. die Überschüsse verhalten sich wie die in gleicher Zeit zurückgelegten Wegstrecken, also wie die Geschwindigkeiten der beiden Ionen.

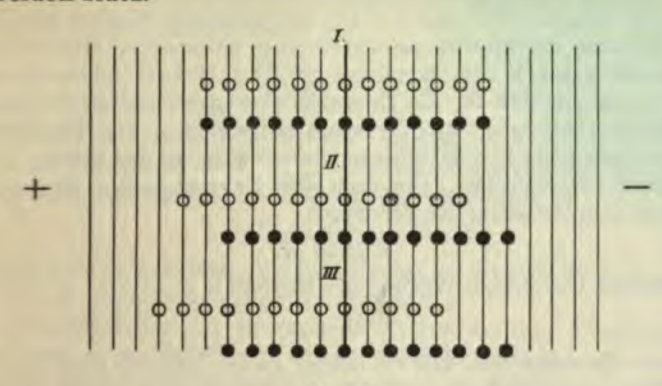


Fig. 3.

Daß die Möglichkeit einer verschieden schnellen Wanderung der Ionen vorhanden ist, kann von vornherein nicht in Abrede gestellt werden, es ist aber lediglich Sache der Experimentalerfahrung, festzustellen, für welche Salze eine gleiche, für welche eine verschiedene Beweglichkeit der Ionen anzunehmen ist. Der Weg, der zur Entscheidung dieser Frage führt, ist ein äußerst einfacher: eine genaue analytische Untersuchung der Flüssigkeiten an den beiden Elektroden vor und nach der Elektrolyse. Allein so einfach das Prinzip der Methode ist, so schwierig ist ihre Ausführung, da mancherlei störende Umstände das Resultat der Versuche vollständig illusorisch machen können. Es treten infolge der Konzentrationsunterschiede der Flüssigkeiten an den beiden Elektroden Diffusionen ein, so daß ohne gehörige Berücksichtigung dieser Fehlerquelle die Resultate der Analyse nicht die unter dem Einfluß des Stromes stattfindende Wanderung der Ionen, sondern die Resultante mehrerer in ihren Einzelwirkungen nicht mit vollständiger Schärfe auseinander zu haltenden Komponenten darstellen. Will man diese Fehlerquelle ausschließen, so muß man dafür Sorge tragen, daß die zwischen den Elektroden liegenden und mit ihnen nicht in Berührung kommenden Schichten des Elektrolyten während der ganzen Dauer der Elektrolyse keine Änderung der Konzentration erleiden. Dann, aber auch nur dann, kann die Analyse der an den Elektroden befindlichen Flüssigkeiten ein Maß für die Geschwindigkeit geben, mit welcher die Ionen während der Elektrolyse wandern.

Die ausgedehntesten und sorgfältigsten Versuche über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hat Hittorf[1]) ausgeführt. Er bediente sich verschieden konstruierter Zersetzungszellen, deren Besprechung uns hier zu weit führen würde, welche ihm die volle Garantie dafür boten, daß zwischen den zu analysierenden Flüssigkeitsschichten sich stets eine Schicht unveränderter Konzentration befunden hatte. Wir werden, da die Angaben von Hittorf das größte Zutrauen verdienen, bei unseren späteren Betrachtungen dieselben ausschließlich benützen und auf die Resultate der Messungen anderer Forscher nur insofern eingehen, als sie die Versuchsergebnisse von Hittorf bestätigen oder ergänzen. Vorher wollen wir aber, um

[1]) Vollständig abgedruckt in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften Nr. 21 und Nr. 23.

die Bedeutung der von uns zu benützenden Daten vollständig klarzustellen, zwei Versuche von Hittorf als Typen etwas genauer besprechen.

Eine neutrale Kupfersulfatlösung, welche auf einen Gewichtsteil des krystallisierten Salzes ($Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$) 5·75 Gewichtsteile Wasser enthielt, wurde während 4 Stunden der Einwirkung des Stromes unterzogen. Gleichzeitig mit der Zersetzungszelle wurde in den Stromkreis ein Poggendorffsches Silbervoltameter eingeschaltet, um ein Maß für die Intensität des angewendeten Stromes und eine Kontrolle für die Genauigkeit des Versuches zu gewinnen. Die Temperatur betrug 4·7° C. Der Strom hatte in dem Silbervoltameter während der Dauer des Versuches 1·008 *gr* Silber ausgeschieden. Die nach dem Faradayschen Gesetz berechnete Menge für das ausgeschiedene Kupfer würde

0·2963 *gr*

betragen, während die direkte Wägung des Kupfers

0·2975 *gr*

ergeben hatte. Es ergab sich, daß die Lösung an der Kathode nach der Elektrolyse 2·5897 *gr* Kupferoxyd enthielt, während die Menge des in einem gleichen Volum der ursprünglichen Lösung enthaltenen Kupferoxydes 2·8543 *gr* betrug. Die Lösung hatte mithin 0·2646 *gr* Kupferoxyd oder 0·2113 *gr* Kupfer verloren. Hätten sich die beiden Ionen des Kupfersulfates mit gleicher Geschwindigkeit bewegt, befänden sich also auf beiden Seiten eines beliebigen der Elektrodenfläche parallelen Querschnittes des Elektrolyten gleich viele Ionen, so hätte der Kupferverlust der an der Kathode befindlichen Lösung 0·2963 *gr* betragen müssen. Die Differenz dieser beiden Werte

0·085 *gr*

gibt uns die infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der Ionen an der Kathode zurückgebliebene Kupfermenge. Hittorf rechnet diese Mengen, um sie in einem einheitlichen Maß auszudrücken, auf Bruchteile der an der Kathode abgeschiedenen Metallmenge um.

Wir erhalten demnach

$$\frac{0{\cdot}085}{0{\cdot}2963} = 0{\cdot}286$$

für die an der Kathode zurückgebliebene Metallmenge.

Analysiert man, was eigentlich rationeller ist, die die Anode bespülende Lösung, so muß die Überführungszahl des Kupfers in etwas abweichender Weise berechnet werden. Ein gleichfalls von Hittorf durchgeführter Versuch möge als Beispiel dienen.

Die Konzentration der Lösung war dieselbe wie bei dem früher besprochenen Versuch: es führten 32·3609 *gr* der Lösung 1·4942 *gr* Kupferoxyd. Der Strom schied in dem Silbervoltameter

0·7822 *gr* Silber

aus, denen

0·2294 *gr* Kupfer

äquivalent sind. Die 32·7809 *gr* der Lösung an der aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer bestehenden Anode enthielten nach der Elektrolyse:

1·7003 *gr* Kupferoxyd

d. h. in dieser Lösung führten 29·3674 *gr* Wasser 3·4135 *gr* Kupfersulfat oder 1·3577 *gr* Kupfer. Von der letzteren Menge müssen wir die von der Anode in Lösung gegangene Kupfermenge in Abzug bringen; es führten mithin die 29·3674 *gr* Wasser 1·1283 *gr* Kupfer. Dieselbe Wassermenge führte in der ursprünglichen Lösung 1·1933 *gr* Kupfer, es sind mithin

$$1{\cdot}1933 - 1{\cdot}1283 = 0{\cdot}0650\ gr\ \text{Kupfer}$$

durch den Strom von der Anode zu der Kathode übergeführt worden und für die Überführungszahl des Kupfers erhalten wir:

$$\frac{0{\cdot}065}{0{\cdot}2294} = 0{\cdot}284$$

d. h. denselben Wert wie bei dem früheren Versuche.

Daraus bestimmt sich dann, da die Überführungszahlen der beiden Ionen sich stets zu 1 ergänzen müssen, die Überführungszahl des Anion zu

$$1 - 0{\cdot}285 = 0{\cdot}715$$

Es fragt sich nun zunächst, welchen Einfluß die äußeren Versuchsbedingungen auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen haben.

Die Stromintensität ist ohne jeden Einfluß auf die Überführungszahlen. Hittorf elektrolysierte die oben erwähnte Kupfersulfatlösung durch verschieden starke Ströme, deren Intensität durch die während einer Minute in dem Silbervoltameter ausgeschiedene Silbermenge gemessen wurde. Er fand:

Ausgeschiedene Silbermenge	w_{Cu}
0·00958	0·289
0·0042	0·286
0·00113	0·291

Was ferner den Einfluß der Konzentration der elektrolysierten Lösungen betrifft, so können wir die Elektrolyte in drei Gruppen einteilen.

Der ersten Gruppe gehören die Elektrolyte an, deren Ionen in konzentrierten und verdünnten Lösungen mit gleicher Geschwindigkeit wandern. Hierher gehören die Salze der Alkalien. So fand Hittorf für die Überführungszahl des Kalium in verschieden konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid:

v	w_k
0·36	0·484
0·49	0·484
0·80	0·486
2·93	0·485
18·9	0·485

v bezeichnet das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht des Salzes gelöst enthält.

Dasselbe fand Hittorf bei der Elektrolyse der Chloride des Natrium sowie des Ammonium.

Der zweiten Gruppe gehören diejenigen Elektrolyte an, deren Ionen in verdünnten Lösungen schneller wandern als in konzentrierteren. Elektrolysiert man z. B. verschieden konzentrierte Lösungen von Kupfersulfat, so findet man für die Überführungszahl des Kupfers umso größere Werte, je verdünnter die elektrolysierte Lösung war.

Genau das entgegengesetzte Verhalten zeigt das Silbernitrat: die Überführungszahl des Silbers nimmt mit steigender Verdünnung der elektrolysierten Lösung ab.

Alle Messungen haben aber die wichtige Tatsache erwiesen, daß von einer [gew]issen Grenze der Verdünnung abwärts die Überführungszahlen einen konstanten, [vo]n der Konzentration der Lösung unabhängigen Wert annehmen. Diese Regel [tri]fft für sämtliche Elektrolyte zu.

Ebenso wie die Menge kann auch die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels von Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen sein, doch ist dieser Einfluß meist ein geringfügiger.

Hittorf fand z. B. für eine Auflösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol, welche auf einen Gewichtsteil des Salzes 30·86 Gewichtsteile des Lösungsmittels enthielt, für die Überführungszahl des Silbers im Mittel von zwei Versuchen

0·427

d. h. einen etwas kleineren Wert als in einer gleich konzentrierten wässerigen Lösung.

Schlundt[1]) hat die Überführungszahl des Kation für in Acetonitril, beziehlich in Pyridin gelöstes Silbernitrat ermittelt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

In Acetonitril

v	w_k
1	0·383
4	0·422
10	0·448
35	0·473

In Pyridin

v	w_k
1	0·326
2	0·342
10	0·390
40	0·440

v gibt das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches 1 Mol. Silbernitrat gelöst enthält. In beiden Fällen nähert sich die Überführungszahl des Kation für hohe Verdünnungen dem für wässerige Lösungen gefundenen Grenzwert (0·472), wobei die merkwürdige Erscheinung eintritt, daß, während für wässerige Lösungen des Silbernitrates die Überführungszahl des Silbers mit steigender Verdünnung sinkt, in Acetonitril und Pyridin das Entgegengesetzte eintritt.

Campetti[2]) bestimmte die Überführungszahl des Anion von Lithiumchlorid und Silbernitrat in wässerigen, methylalkoholischen und äthylalkoholischen Lösungen:

	w_a		
	In Wasser	In Äthylalkohol	In Methylalkohol
Li Cl . . .	0·700	0·705	0·64
$Ag\,NO_3$ . .	0·527	0·518	0·47

Der Einfluß des Methylalkohols auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist also ein bedeutenderer als der des Äthylalkohols.

Nach den ausgedehnten und sorgfältigen Untersuchungen von Carrara[3]) sind die von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen für die meisten Elektrolyte in wässerigen und methylalkoholischen Lösungen sehr angenähert gleich groß.

---

[1]) Journ. of physic. Chem. **6**, 159 (1902).
[2]) Jahrb. der Elektrochemie **1**, 22 (1895).
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **44**, 755 (1903) Ref.

Kation	Anion	in Wasser v	w_a	in Methylalkohol v	w_a
Ag	NO_3	100	0·528	107	0·489
		0·5	0·479	5·5	0·57
	ClO_3	41	0·501	85	0·40
Li	NO_3	—	—	4·7	0·759
		—	—	5	0·707
	ClO_3	—	—	5	0·707
		—	—	7·1	0·719
	Cl	100	0·63	—	—
		10	0·69	—	—
	J	71·4	0·682	8	0·633
		27	0·702	45	0·628
	CH_3 — COO .	—	—	3·5	0·516
Cu	NO_3	—	—	9	0·375 — 0·478
	ClO_3	—	—	9	0·579
	Cl	—	0·595	5·3	0·642
		—	—	16·4	0·618
	CH_3 — COO .	—	—	57·5	0·568
	SO_4	3·63	0·314	5·95	0·356
		6·1	0·345	—	—
		12·0	0·360	—	—
Cd	NO_3	—	—	21	0·492
		—	—	44	0·432
	ClO_3	—	—	12·1	0·273
		—	—	42·1	0·223
	Cl	0·5	0·745	19	0·736
		10	0·620	26·2	0·648
		100	0·570	39·4	0·609
	J	0·5	1·21	9·4	1·409
		1	1·12	18·8	1·270
		100	0·56	41·2	1·211
$N(C_2H_5)_4$	J	—	—	19·4	0·243
		—	—	21·0	0·764
$S(CH_3)_3$	J	—	—	38·5	0·731
		—	—	11	0·595

Im großen und ganzen weichen also die von der Konzentration unabhängigen renzwerte der Überführungszahlen nicht stark in den beiden Lösungsmitteln von inander ab, nur werden sie in der Regel in den beiden Lösungsmitteln bei verchiedenen Konzentrationen erreicht.

Die Resultate der Untersuchung von Dempwolff[1]) stimmen mit denen von arrara nicht vollständig überein. Es wurden die Überführungszahlen der Anionen ir einige in Methylalkohol gelöste Salze bei 20° C ermittelt. Es ergab sich im roßen und ganzen dasselbe Verhalten wie in den wässerigen Lösungen, insesondere strebten die Überführungszahlen in verdünnten Lösungen einem beimmten, von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte zu. Dempwolff fand doch für die Überführungszahlen der Anionen in methylalkoholischen Lösungen ırchweg kleinere Werte als in den wässerigen Lösungen. So ergab sich:

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 637 (1904).

K J		K Br		K Cl	
v	w_J	v	w_{Br}	v	w_{Cl}
2·98	0·49	10·82	0·45	25·90	0·47
6	0·44	19·20	0·43	47·52	0·44
12·58	0·37	29·75	0·42	58·74	0·44
20·34	0·33				
52·87	0·32				

Die von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte für die Überführungszahlen der Anionen einiger anderer in Methylalkohol gelöster Elektrolyte betrugen:

	w_a
Lithiumbromid.	0·55
Lithiumchlorid.	0·53
Natriumjodid.	0·55
Silbernitrat.	0·44
Natriummethylat	0·57

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Cattaneo[1]) ist für Salzsäure und Natriumchlorid der Einfluß des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ebenfalls ein geringfügiger. So ergab sich die Überführungszahl des Chlors für die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöste Salzsäure:

Lösungsmittel	w_{Cl}
Wasser	0·224
Äthylalkohol	0·205
Methylalkohol	0·236
Amylalkohol	0·240
Glyzerin	0·237
Mischung von Äthylalkohol und Chloroform . . .	0·209

Für wässerig-alkoholische Lösungen haben sich geringe, aber deutlich nachweisbare Veränderungen der Überführungszahlen ergeben.

Für Kaliumchlorid und Natriumchlorid steigt die Überführungszahl des Kation mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels und ist durchweg größer als die Überführungszahl in wässeriger Lösung. Es fand E. v. Hornbostel für Kaliumchlorid

Gewichtsprozente Alkohol	w_K
8·02	0·506
20·33	0·519

und A. Eisenstein[2]) für Natriumchlorid:

Gewichtsprozente Alkohol	w_{Na}
8·01	0·401
16·23	0·413
20·41	0·417
24·58	0·424
33·10	0·426

während in rein wässerigen Lösungen

$$w_K = 0{\cdot}497 \text{ und } w_{Na} = 0{\cdot}396$$

ist.

Für Bariumchlorid, wo der Alkoholzusatz den entgegengesetzten Einfluß erkennen läßt, daß nämlich die Überführungszahl des Anion mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels steigt, fand Goldberger

[1]) Beibl. **21**, 749 (1897).
[2]) Inaugur.-Dissert. Berlin 1902.

Volumprozente Alkohol	w_{Cl}
0	0·554
10	0·546
20	0·547
25	0·550
30	0·545
40	0·536

Hier setzt also der Alkoholzusatz die Überführungszahl des Anion zunächst stark herab. Dieselbe steigt dann mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken.

Die angeführten Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C und sind die von der Verdünnung unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen.

Die Temperatur scheint ebenfalls keinen großen Einfluß auf die Werte der Überführungszahlen auszuüben. Die oben besprochene Kupfersulfatlösung gab für die Überführungszahl des Kupfers bei

4·7° C	0·286
18·21	0·287

Ebenso fand Nernst für eine Lösung von Silbernitrat:

Temperatur	w_{NO_3}
0° C	0·538
26	0·524

Auch innerhalb weiterer Temperaturintervalle erwiesen sich die Überführungszahlen als nur wenig von der Temperatur abhängig. So fand W. Bein[1])

Gelöstes Salz	Temperatur	
$NaCl$	20° C	w_{Cl} = 0·608
	95	= 0·551
$CaCl_2$	20	w_{Cl} = 0·602
	95	= 0·549
$CuSO_4$	15	w_{Cu} = 0·362
	75	= 0·378
$AgNO_3$	10	w_{Ag} = 0·470
	90	= 0·490

Die diesbezüglichen Messungen von Campetti[2]) führten zu den folgenden Resultaten:

Aufgelöstes Salz	Konzentration in % wasserhaltigen Salzes	Überführungszahl des Anion
$CuSO_4$	1·93%	0·636 bei 15° C
		0·612 „ 47
	4·73	0·658 „ 7
		0·651 „ 18
		0·628 „ 48
$ZnSO_4$	3·93	0·666 „ 15
		0·674 „ 46
$Pb(NO_3)_2$	3·36	0·495 „ 8
		0·509 „ 15
		0·493 „ 45

1) Wiedemann, Annalen **46**, 29 (1892).
2) Beibl. **22**, 413 (1898).

Der Einfluß der Temperatur ist also auch hier ein geringfügiger.

Als allgemeines Ergebnis der Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Überführungszahlen mit der Temperatur hat sich der Satz ergeben, daß dieselben ein Bestreben zeigen, sich mit steigender Temperatur dem Werte 0·5 zu nähern. Wir werden daher erwarten können, daß sich eine Überführungszahl mit der Temperatur umso weniger ändern wird, je näher ihr Wert dem Grenzwert 0·5 liegt. Für Kaliumchlorid beträgt bei 18° C:

$$w_K = 0{\cdot}497;\ w_{Cl} = 0{\cdot}503$$

Diese beiden Überführungszahlen werden sich daher sehr wenig mit der Temperatur ändern: Frl. Hertz[1]) fand:

Temperatur	w_K
0° C	0·493
30	0·498

Für Salzsäure hingegen, wo die Überführungszahlen beider Ionen stark von 0·5 differieren, werden wir eine relativ bedeutende Änderung derselben mit der Temperatur zu erwarten haben. Noyes und Sammet[2]) fanden für die Überführungszahl des Wasserstoffes:

bei 10° C	0·841
„ 20	0·833
„ 30	0·823

und ebenso ergibt sich für diesen Wert aus den kombinierten Messungen von Joachim[3]) und Wolff[4])

bei 0° C	0·846
„ 18	0·833
„ 30	0·817

Die Vorgänge an den Elektroden sind für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ganz ohne Belang. So fand W. Bein bei der Elektrolyse des Kupfersulfates zwischen Platinelektroden, die also stark polarisiert waren:

$$w_{Cu} = 0{\cdot}363$$

Bei der Elektrolyse derselben Lösung zwischen Kupferelektroden, also bei Ausschluß jeder Polarisation ergab sich:

$$w_{Cu} = 0{\cdot}348$$

d. h. im wesentlichen derselbe Wert.

Ein besonders auffallendes Verhalten zeigen die konzentrierten Auflösungen der Kadmiumsalze, besonders des Jodides. Bezeichnen wir wieder mit v das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht des Salzes gelöst enthält, mit w_{Cd} die Überführungszahl des Kadmium, so beträgt nach Hittorf für verschieden konzentrierte Auflösungen von Kadmiumjodid

v	w_{Cd}
0·69	— 0·258
1·11	— 0·192

[1]) Inaugur.-Dissert. Berlin 1904.
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **43**, 49 (1903).
[3]) Inaugur.-Dissert. Berlin 1905.
[4]) Inaugur.-Dissert. Berlin 1903.

v	w_{Cd}
1·57	— 0·148
6·6	+ 0·069
25	0·358
61	0·387

B. Redlich[1]) fand für dasselbe Salz:

v	w_{Cd}
4	— 0·022
8	+ 0·160
16	0·281
24	0·342
32	0·381
48	0·407
64	0·427
80	0·442
96	0·448
107	0·442

Die Überführungszahl des Kadmium setzt also in konzentrierten Lösungen mit negativen Werten ein, d. h. es wird mehr Jod zu der Anode übergeführt, als der an der Kathode abgeschiedenen Kadmiummenge äquivalent ist. Die Überführungszahl steigt dann sehr schnell mit steigender Verdünnung der Lösung und erreicht erst in sehr verdünnten Lösungen einen von der Konzentration unabhängigen Wert. Hittorf erklärt dieses ganz abnorme Verhalten durch die Existenz von Molekularaggregaten innerhalb der Lösung, die sich erst bei vorschreitender Verdünnung in die normalen der Formel entsprechenden Molekeln zerlegen. Nehmen wir z. B. an, es befänden sich in der konzentrierten Lösung Molekeln von der mittleren Zusammensetzung $Cd_3 J_6$, so werden sich dieselben nach dem Schema:

$$- \leftarrow Cd + Cd_2 J_6 \rightarrow +$$

spalten, wodurch der große Überschuß von Jod an der Anode erklärt wäre. Bei vorschreitender Verdünnung der Lösung, also auch vorschreitendem Zerfall der Molekularaggregate werden die Überführungszahlen des Kadmium positiv, also normal. Wir werden sehen, daß auch das Leitvermögen der Kadmiumsalze gewichtige Stützen für die Hypothese von Hittorf liefert.

Es ist von Interesse hervorzuheben, daß auch in konzentrierten Kadmiumlösungen die Überführungszahlen der Ionen von der Temperatur nahezu unabhängig sind. V. Gordon[2]) fand für Kadmiumsulfat:

Konzentration der Lösung	w_{Cd}		
	10° C	40° C	80° C
11·56 % $Cd SO_4$	0·328	0·283	0·281
	10° C	40° C	70° C
34·8 % $Cd SO_4$	0·197	0·190	0·203

Für eine 29 bis 29·5 % Salz enthaltende Lösung von Kadmiumbromid ergab sich:

w_{Cd} = 0·106 bei 7—8 °C
— 0·040 „ 39—40
+ 0·030 „ 74—76

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **37**, 700 (1901).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **23**, 483 (1897).

und für eine 35 bis 35·5 % Salz enthaltende Lösung von Kadmiumjodid:

$$w_{Cd} = -0{\cdot}232 \text{ bei } 40-41^0 \text{ C}$$
$$-0{\cdot}231 \quad „ \quad 73-75$$

während Hittorf bei niederer Temperatur für eine gleich konzentrierte Kadmiumjodidlösung

$$w_{Cd} = -0{\cdot}258$$

ermittelt hatte.

In der folgenden Tabelle sind die Überführungszahlen für die Kationen einiger Elektrolyte zusammengestellt. Dieselben beziehen sich auf die wässerigen Lösungen der genannten Elektrolyte, und zwar geben sie die bei 18⁰—20⁰ C gültigen, von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte.

K Cl	0·485 H		0·833 J
	0·485 Ku		0·833 N u. S
	0·495 B	H Br	0·822 H
	0·497 Bgd	H J	0·742 H
K Br	0·496 Bgd	$H_2 SO_4$	0·792 H
K J	0·488 H		0·825 B
$K NO_3$	0·505 H		0·824 Hb
$K_2 SO_4$	0·500 H	$Ba Cl_2$	0·382 H
	0·494 Gdl		0·436 B
$Na_2 SO_4$	0·391 Gdl	$Sr Cl_2$	0·345 W
$K C_2 H_3 O_2$	0·668 H		0·432 B
Li Cl	0·313 Ku	$Ca Cl_2$	0·320 H
	0·330 G	$Mg Cl_2$	0·323 H
Li J	0·308 Ku		0·385 B
$Li_2 SO_4$	0·405 Ku	$Mg SO_4$	0·344 H
$N H_4 Cl$	0·488 H		0·386 Hb
	0·493 B	$Zn SO_4$	0·364 H
	0·492 Sch	$Cd Cl_2$	0·436 R
Na Cl	0·383 H		0·430 G
	0·384 B	$Cd Br_2$	0·429 G
	0·390 O	$Cd J_2$	0·446 R
Na J	0·374 H	$Cd SO_4$	0·375 K
Na Br	0·397 O		0·387 Gdl
$Na NO_3$	0·386 H	$Cu SO_4$	0·362 H
$Na C_2 H_3 O_2$	0·567 H		0·366 B
H Cl	0·786 H	$Ag NO_3$	0·474 H
	0·834 B		0·474 L u. N
	0·826 Bgd		0·472 Berl.

Die den Überführungszahlen beigefügten Buchstaben bezeichnen:

H: Hittorf . . . . . Poggendorffs Annalen **89**, 177 (1853).
Ibid. **98**, 1 (1856).
Ibid. **103**, 1 (1858).
Ibid. **106**, 338 und 513 (1859).
W: Weiske . . . . . Ibid. **103**, 466 (1858).
Ku: Kuschel . . . . . Wiedemanns Annalen **13**, 289 (1881).
L. u. N: Loeb und Nernst Zeitschr. für physik. Chemie **2**, 948 (1888).
B: Bein . . . . Ibid. **27**, 1 (1898).

Bgd:	Bogdan	Ibid. **37**, 673 (1901).
O:	Oppenheimer . .	
G:	Goldhaber. . . .	
R:	Redlich	
Berl:	Berliner	
Hb:	Huybrecht	Inaugur.-Dissert. Berlin 1902.
Gdl:	Goldlust	" " " 1902.
J:	Joachim	" " " 1905.

Den Versuchen über die Wanderung der Ionen verdanken wir die wichtigsten Aufschlüsse über die Art der elektrolytischen Zersetzung einer Reihe von Salzen sowie über die Zusammensetzung einiger Lösungen.

Es war z. B. lange streitig, ob das Zinntetrachlorid in wässerigen Lösungen existiere, oder ob es sich durch die Einwirkung des Lösungswassers alsbald in Zinnsäure und Salzsäure umsetze. Hittorf wies nach, daß bei der Elektrolyse einer sogenannten Zinnchloridlösung das Zinn nicht zur Kathode wandert, sondern ruht. Daraus zog er den Schluß, daß die Lösung Zinnsäure und Salzsäure enthalte, und zwar war dieser Schluß umso berechtigter, als sich für die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors derselbe Wert wie in verdünnter Salzsäure ergab. Es wird mithin nur die Salzsäure elektrolysiert, während die Zinnabscheidung an der Kathode auf die Reduktion der Zinnsäure durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff zurückzuführen ist. Zu demselben Resultate ist J. Thomsen[1]) durch thermochemische Versuche geführt worden, da er fand, daß bei der Zersetzung des gelösten Zinnchlorids durch Alkali genau dieselbe Wärmemenge entwickelt wird wie bei der Neutralisation der entsprechenden Salzsäuremenge.

Eine weitere, chemisch außerordentlich interessante Frage, die durch die Untersuchung der Ionenwanderung ihre Lösung gefunden hat, ist die folgende. Salzsäurefreies Platinchlorid in wässeriger Lösung verhält sich wie eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung

$$H_2\,Pt\,Cl_4\,O = Pt\,Cl_4 + H_2\,O$$

Es gelang unter anderen Jörgensen,[2]) das Silbersalz dieser Säure, dem die Zusammensetzung

$$Ag_2\,Pt\,Cl_4\,O$$

zukommt, im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen.

Auch das Verhalten der salzsäurefreien Lösungen von Platinchlorid bei der Elektrolyse erklärt sich am einfachsten durch die Annahme der Existenz dieser Säure in den Lösungen. Darnach wäre das primär zur Abscheidung kommende Kation Wasserstoff, der sich, wie Kohlrausch[3]) nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen auch in der Tat an der Kathode entwickelt. Bei der Elektrolyse konzentrierterer Lösungen tritt an der Kathode kein Wasserstoff auf, da derselbe zur Reduktion der gelösten Säure zu metallischem Platin und Platinchlorür verbraucht wird. An der Anode wird Sauerstoff abgeschieden, offenbar infolge der Zersetzung des primär abgeschiedenen Anion $Pt\,Cl_4\,O$ in Platinchlorid und Sauerstoff.

Existiert nun in den wässerigen Lösungen des Platinchlorides in der Tat die besagte Säure, so müßten die Wasserstoffionen zur Kathode geführt werden, während der Komplex $Pt\,Cl_4\,O$ zur Anode wandert. Daß dem so ist, haben Hittorf

[1]) Thermochem. Untersuchungen **I**, 220.
[2]) Zeitschr. für prakt. Chemie, N. F. 2, 345 (1877).
[3]) Wiedemann, Annalen **63**, 423 (1897).

und Salkowski[1]) durch Überführungsversuche erwiesen. Die Überführungszahl des komplexen Anion $Pt\,Cl_4\,O$ beträgt

0·146 bis 0·126

Auch in einer salzsäurefreien Lösung von Goldchlorid scheint sich eine analog zusammengesetzte zweibasische Säure zu befinden, jedenfalls gelang es Hittorf und Salkowski, durch Digestion einer solchen Goldlösung mit reinem Silberkarbonat ein Silbersalz von der Zusammensetzung

$$Ag_2\,Au\,Cl_3\,O$$

darzustellen. Bei der Elektrolyse konzentrierter Goldchloridlösungen scheidet sich an der Kathode nur Gold ab, und zwar ist die abgeschiedene Goldmenge der Silbermenge, die in einem gleichzeitig eingeschalteten Silbervoltameter abgeschieden wird, genau äquivalent. Bei der Elektrolyse verdünnterer Lösungen tritt an der Kathode neben Gold auch Wasserstoff auf. Das an der Kathode abgeschiedene Gold muß nun aber jedenfalls als ein sekundäres Produkt angesehen werden, denn Überführungsversuche ließen unzweifelhaft erkennen, daß nur Wasserstoff zu der Kathode wandert, während der Komplex $Au\,Cl_3\,O$ zu der Anode übergeführt wird. Die Überführungszahl dieses Komplexes beträgt

0·230

Diese Resultate sind, was die wässerige Auflösung des reinen Platinchlorides anbelangt, durch die Messungen von Dittenberger und Dietz[2]) bestätigt und dahin erweitert worden, daß das Anion $Pt\,Cl_4\,O$ eine mit der Konzentration der Lösung stetig abnehmende Überführungszahl hat. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet m die Anzahl der in einem Liter der Lösung vorhandenen Molekulargewichte $H_2\,Pt\,Cl_4\,O$, w_a die Überführungszahl des Anion $Pt\,Cl_4\,O$.

m	w_a
0·5054	0·137
0·441	0·132
0·410	0·123
0·409	0·127
0·369	0·122
0·3605	0·126
0·0990	0·109
0·0987	0·113
0·009812	0·077
0·005344	0·075

Das Leitvermögen der Lösungen ändert sich mit der Zeit namentlich unter dem Einfluß des Lichtes. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß eine allmähliche Umwandlung in Platinchlorwasserstoffsäure eintritt nach der Gleichung:

$$2\,H_2\,Pt\,Cl_4\,O = H_2\,Pt\,Cl_6 + Pt\,Cl_2\,O + H_2\,O$$

Besonders wertvoll sind die Versuche über die Wanderung der Ionen für die Entscheidung der Frage, ob in einer Lösung ein Gemenge von zwei Salzen oder ein komplexes Salz enthalten sei. Hittorf wies nach, daß bei der Elektrolyse des Kaliumferrocyanüres, des Kaliumsilbercyanides, des Natriumplatinchlorides sowie einiger Quecksilberdoppelsalze nur die Alkalimetalle zur Kathode wandern, während

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 28, 546 (1899).
[2]) Wiedemann, Annalen 68, 853 (1899).

die Schwermetalle durch den Strom zur Anode transportiert werden. Es folgt daraus, daß diese Salze in die Ionen:

$$K_4 — Fe\,Cy_6;\; K — Ag\,Cy_2;\; Na_2 — Pt\,Cl_6;\; K_2 — Hg\,Cl_4$$

zerfallen, daß man es also mit den Alkalisalzen komplexer Metallsäuren zu tun hat.

Ebenso gelang es Rieger,[1]) mit Hilfe von Überführungsversuchen die Existenz anderer komplexer Salze in ihren wässerigen Lösungen unzweideutig nachzuweisen.

In einer Auflösung von Jodsilber in Jodkalium wandert bei der Elektrolyse das Silber zur Anode: ein Teil desselben ist also jedenfalls in einem komplexen Anion enthalten.

Für Kaliumquecksilbercyanid ermittelte er die Überführungszahl des komplexen Anion $Hg\,Cy_4$ zu

0·34

für Kaliumkadmiumcyanid die des komplexen Anion $Cd\,Cy_4$ zu

0·29

und endlich für Kaliumferrioxalat die des komplexen Anion $Fe\,(C_2\,O_4)_3$ zu

0·43.

Das Gesetz von Kohlrausch.

Die Erscheinungen bei der Stromleitung in der Lösung eines Elektrolyten lassen sich ohne weitere Hypothese in der folgenden Weise beschreiben.

Wir denken uns eine zylindrische Flüssigkeitsmasse, deren Grundflächen durch die beiden Elektroden gebildet werden mögen. Dann stehen die Stromlinien senkrecht auf den Grundflächen, sind also der Achse unserer zylindrischen Flüssigkeitsmasse parallel. Das Faradaysche Gesetz lehrt, daß die an den beiden Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen nur abhängen von der Stromintensität (J), dem Äquivalentgewicht des betreffenden Ion (M) und der Zeit (t), und zwar daß sie diesen drei Größen direkt proportional sind. Es ist mithin:

$$\mu = \beta\, J\, M\, t$$

wo β eine universelle Konstante bezeichnet, deren Wert von den angewendeten Maßsystemen abhängt. Die Erfahrung lehrt des weiteren, daß die Stromleitung in dem Elektrolyten nicht ohne gleichzeitige chemische Zersetzung vor sich gehen kann, der Transport der Elektrizität ist also untrennbar an den gleichzeitigen Transport der Ionen zu den Elektroden geknüpft, und zwar werden die negativ geladenen Ionen zu der positiv geladenen Anode, die positiv geladenen Ionen hingegen zu der negativ geladenen Kathode geführt. Die Anzahl der während der Zeiteinheit durch einen senkrecht zu den Stromlinien, also auch senkrecht zu der Achse unseres Zylinders stehenden Querschnitt hindurchgeführten Äquivalente von jeder Ionenart läßt sich unmittelbar angeben. Dieselbe muß gleich sein dem Querschnitt (q) mal der in der Raumeinheit der Lösung vorhandenen Anzahl Äquivalente der fraglichen Ionen (η) mal der treibenden Kraft (F) mal der Beweglichkeit der betreffenden Ionenart (U bez. V), d. h. mal der Geschwindigkeit, die die fragliche Ionenart unter dem Einfluß der treibenden Kraft 1 erlangt. Wir erhalten demgemäß für die Anzahl der Äquivalente des mit dem Strome wandernden Kation, die während der Zeiteinheit den Querschnitt passieren:

$$U\,\eta\,q\,F$$

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 7, 863; 871 (1901).

während

$$- V \eta q F$$

Äquivalente des gegen den Strom wandernden Anion während der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchgehen. Diese beiden Formeln gelten für jeden im Inneren der Flüssigkeit befindlichen Querschnitt. An der Grenzfläche des Elektrolyten, d. h. an der Elektrode ist die Bewegung der Ionen nur nach einer Richtung hin möglich. Es werden also an die Kathode von dem Kation

$$U \eta q F \text{ Äquivalente}$$

durch die Grenzfläche des Elektrolyten herangeführt, dagegen

$$V \eta q F \text{ Äquivalente}$$

des Anion hinweggeführt, wodurch eben so viele Äquivalente des Kation frei werden, so daß sich im ganzen

$$(U + V) \eta q F$$

Äquivalente des Kation frei an der Kathode abscheiden werden. Eben so viele Äquivalente des Anion werden sich frei an der Anode abscheiden.

Die Anzahl der an der Kathode während der Zeiteinheit frei abgeschiedenen Äquivalente des Kation beträgt aber nach dem Faradayschen Gesetz:

$$\frac{\mu}{M} = \beta J$$

wir erhalten demnach:

$$\beta J = (U + V) \eta q F.$$

Nun ist β nichts anderes als die von der Stromeinheit während der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl der Äquivalente, d. h. gleich dem reziproken Wert der für jede Valenzstelle beliebiger Ionen gleich großen elektrostatischen Ladung, die wir wieder mit ε bezeichnen wollen. Ferner ist F, d. h. die an jedes Äquivalent eines Ion angreifende treibende Kraft gegeben durch die elektrostatische Ladung dieses Äquivalentes mal dem Potentialgefälle pro Flächeneinheit; und das letztere ist gemäß dem Ohmschen Gesetz gleich der Stromdichte dividiert durch das Leitvermögen (k) des Elektrolyten, also:

$$F = \frac{\varepsilon J}{q. k}$$

Durch Einsetzen der Werte für β und F erhalten wir demnach:

$$\frac{J}{\varepsilon} = (U + V) \frac{\varepsilon \eta J}{k}$$

oder

$$\frac{k}{\eta} = \varepsilon^2 (U + V).$$

Nun ist aber $\frac{k}{\eta}$ nichts anderes als das äquivalente Leitvermögen (λ) des gelösten Elektrolyten, also wird:

$$\lambda = \varepsilon^2 (U + V) = \varepsilon (u + v)$$

wenn wir wieder:

$$\varepsilon U = u \text{ und } \varepsilon V = v$$

setzen. u und v geben dann offenbar die Geschwindigkeiten, die jedes Äquivalent der Kationen bezüglich der Anionen unter dem Einfluß des Potentialgefälles 1 erlangen.

Die Elektrolyse finde statt zwischen Elektroden, die mit dem in dem gelösten Elektrolyten enthaltenen Metalle identisch sind; dann scheiden sich an der Kathode während der Zeiteinheit

$$(U + V)\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation ab; hinzugeführt werden während derselben Zeit

$$U\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation, die Lösung an der Kathode verarmt also während der Zeiteinheit um

$$V\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation, d. h. da eben so viele Äquivalente des Anion während der Zeiteinheit von der Kathode hinweggeführt werden, wird die Lösung an der Kathode um

$$V\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des gelösten Salzes während der Zeiteinheit verdünnter. Nun gibt aber das Verhältnis der während der Zeiteinheit hinweggeführten Äquivalente des Anion zu der Anzahl der durch den Strom während derselben Zeit abgeschiedenen Anzahl der Äquivalente des Anion nichts anderes als die Hittorfsche Überführungszahl des Anion (w_a); es wird mithin

$$\frac{V\, \eta\, q\, F}{(U + V)\, \eta\, q\, F} = \frac{V}{U + V} = \frac{v}{u + v} = w_a$$

An der Anode gehen infolge der Einwirkung des Anion auf die Elektrode während der Zeiteinheit:

$$(U + V)\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation in die Lösung über. Es werden während derselben Zeit

$$U\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation hinweggeführt, die Lösung reichert sich also während der Zeiteinheit um

$$V\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des Kation an und da während derselben Zeit ebensoviele Äquivalente des Anion zu der Anode hingeführt werden, so wird die Anodenflüssigkeit während der Zeiteinheit um

$$V\, \eta\, q\, F$$

Äquivalente des gelösten Elektrolyten konzentrierter.

Die Anzahl der während der Zeiteinheit hinweggeführten Äquivalente des Kation dividiert durch die Anzahl der während derselben Zeit durch den Strom abgeschiedenen Äquivalente des Kation, also die Hittorfsche Überführungszahl des Kation (w_K), ist gegeben durch den Bruch:

$$\frac{U\, \eta\, q\, F}{(U + V)\, \eta\, q\, F} = \frac{U}{U + V} = \frac{u}{u + v} = w_K = 1 - w_a$$

Aus den beiden Gleichungen:

$$\lambda = \varepsilon\, (u + v) \qquad w_a = \frac{v}{u + v} \text{ oder } w_K = \frac{u}{u + v}$$

ergibt sich:

$$\varepsilon\, v = \lambda\, w_a \text{ und } \varepsilon\, u = \lambda\, w_K = \lambda\, (1 - w_a)$$

Die Richtigkeit dieser zuerst von Kohlrausch abgeleiteten Beziehungen hat derselbe unter Benützung des gesamten sowohl für die äquivalenten Leitvermögen

als für die Überführungszahlen vorliegenden Beobachtungsmateriales geprüft.[1]) Die Frage, die bei dieser Untersuchung zu beantworten war, ließ sich folgendermaßen formulieren: Mit welcher Annäherung läßt sich das äquivalente Leitvermögen verschiedener Elektrolyte berechnen unter der Annahme, daß demselben Jon in den verschiedensten Verbindungen dieselbe Beweglichkeit zukommt, und daß diese Beweglichkeit mit den Überführungszahlen und dem Leitvermögen durch die soeben abgeleiteten Formeln verknüpft ist?

Man tut aus Gründen, die wir erst später vollständig übersehen werden, gut daran, die Untersuchung zunächst auf verdünnte Lösungen zu beschränken.

Die sämtlichen in diesem Paragraphen gegebenen Leitvermögen beziehen sich auf reziproke Ohm als Einheit, die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter gemessen.

Betrachten wir zunächst die sogenannten binären Elektrolyte, welche aus einem einwertigen Anion und einem einwertigen Kation bestehen.

Es seien zwei Kationen K und K'

sowie zwei Anionen: A und A'

gegeben, so können aus denselben vier Elektrolyte kombiniert werden:

$$1 = A + K,\ 2 = A' + K,\ 3 = A + K',\ 4 = A' + K'.$$

Das äquivalente oder, was für die binären Elektrolyte auf dasselbe hinausläuft, das molekulare Leitvermögen dieser vier Elektrolyte sei:

$$\lambda_1,\ \lambda_2,\ \lambda_3,\ \lambda_4$$

Beträgt in der Verbindung 1 die Überführungszahl des Anion w_a, so muß die Beweglichkeit des Anion nach dem Obigen gleich

$$v = w_a \lambda_1$$

sein und die Beweglichkeit des Kation hat den Wert:

$$u = (1 - w_a) \lambda_1$$

Für die Berechnung der Beweglichkeiten u' und v' der beiden anderen Ionen bedarf man dann keiner weiteren Überführungszahlen, denn es ist:

$$\lambda_2 = v' + u = v' + \lambda_1 - v, \text{ also } v' = v + \lambda_2 - \lambda_1$$

und ebenso erhält man:

$$\lambda_3 = v + u' = u' + \lambda_1 - u, \text{ also } u' = u + \lambda_3 - \lambda_1$$

Eine Kontrolle erhält man dann schließlich aus dem Leitvermögen des vierten Elektrolyten, da

$$\lambda_4 = u' + v'$$

sein muß.

Die Basis der Berechnung von Kohlrausch bildete das Leitvermögen des Kaliumchlorides, und zwar wurde für dasselbe

$$w_{Cl} = 0{\cdot}506$$

angesetzt.

Bezeichnen wir mit V das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammäquivalent des Salzes gelöst enthält, so ergeben sich für 18^0 C die folgenden Werte:

---

[1]) Wiedemann, Annalen **66**, 785 (1898).

V	λ_1	v_{Cl}	u_{Ka}
10000	129·5	65·53	63·97
1000	127·6	64·57	63·03
100	122·5	61·98	60·52
33·3	118·3	59·98	58·32
20	115·9	58·76	57·14
10	111·9	56·85	55·05

Die berechneten Ionenbeweglichkeiten sinken mit steigender Konzentration Lösung, eine Erscheinung, die, wie wir später sehen werden, nicht ausschließlich ewegungshindernissen ihren Grund hat, die sich in konzentrierteren Lösungen nders bemerklich machen.

Aus dem Leitvermögen des Kochsalzes lassen sich mit Hilfe der oben ge- nen Beweglichkeiten des Chloriones die Beweglichkeiten der Natriumionen iten:

V	λ	u_{Na}
10000	109·7	44·17
1000	107·8	43·23
100	102·8	40·82
33·3	98·3	38·32
20	95·9	37·14
10	92·5	35·65

ebenso aus dem Leitvermögen des Kaliumnitrates mit Hilfe der für das Ka- ion gefundenen Beweglichkeiten die Beweglichkeiten der NO_3-Ionen:

V	λ	v_{NO_3}
10000	124·7	60·73
1000	122·9	59·87
100	118·1	57·58
33·3	113·0	54·68
20	110·0	52·86
10	104·4	49·35

Trifft nun das Gesetz von Kohlrausch zu, so muß das den verschiedenen rdünnungen entsprechende Leitvermögen des Natriumnitrates gleich der Summe r für dieselben Verdünnungen gefundenen Beweglichkeiten für die Natrium- und NO_3-Ionen sein:

V	λ berechnet	λ gefunden
10000	104·9	103·7
1000	103·1	101·8
100	98·4	97·1
33·3	93·0	93·8
20	90·0	91·4
10	85·0	87·4

Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen Leitver- gen steigen bis zu 1·5%. Es liegt das daran, daß für die Berechnung der Be- glichkeiten nur eine Überführungszahl herangezogen worden ist. Zuverlässigere erte sind zu erlangen, wenn sämtliche Überführungszahlen, soweit dieselben Zu- uen verdienen, für die Berechnung der Beweglichkeiten herangezogen werden und nn man durch ausgleichende Rechnungen Mittel bildet.

Bei diesen Rechnungen fand nun Kohlrausch, daß sich für sämtliche einwertige Kationen und Anionen mit Ausnahme der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen derselbe Abfall der Ionenbeweglichkeit mit steigender Verdünnung herausstellte, und zwar beträgt dieser Abfall, den wir mit Δ bezeichnen wollen:

V	— Δ	V	— Δ
∞	0·00	200	2·97
10000	0·60	100	3·95
5000	0·83	50	5·22
2000	1·15	33·3	6·10
1000	1·53	20	7·37
500	2·05	10	9·42

Um also die einer beliebigen Verdünnung V entsprechende Beweglichkeit zu erhalten, ist die unter Δ verzeichnete Zahl von der auf unendlich große Verdünnung bezüglichen Beweglichkeit abzuziehen.

Für die unendlich verdünnten Lösungen entsprechenden Beweglichkeiten berechnet Kohlrausch[1]) die folgenden auf eine Temperatur von 18° C bezüglichen Werte:

Kationen

K . . . = 64·67; Na . . . = 43·55; Li . . . = 33·44; Rb . . . = 67·6;
Cs . . . = 68·2 ; NH_4 . . = 64·4 ; Ag . . . = 54·02; H . . . = 329·8;[2])

Anionen

Cl . . . = 65·44; Br . . . = 67·63; J . . . . = 66·40; F . . . . = 46·64;
NO_3 . . = 61·78; ClO_3 . . = 55·03; BrO_3 . . = 46·2 ; JO_3 . . = 33·87;
ClO_4 . . = 64·7 ; JO_4 . . = 47·7 ; OH . . . = 174 ;
CHO_2 . = 46·7 ; $C_2H_3O_2$ = 35·0 ; $C_3H_5O_2$ = 31·0 ; $C_4H_7O_2$ = 27·6 ;
$C_5H_9O_2$ = 25·7; $C_6H_{11}O_2$ = 24·3.

Mit Hilfe dieser Beweglichkeiten und der oben angegebenen Werte für das Gefälle der Beweglichkeiten für verschiedene Konzentrationen lassen sich in der Tat die molekularen Leitvermögen der binären Elektrolyte in verdünnten Lösungen mit großer Annäherung berechnen.

Für die Beweglichkeiten zweiwertiger Ionen in ihren unendlich verdünnten Lösungen berechnen sich die folgenden Werte:

1/2 Ba . . . = 55·10	1/2 Cu . . . = 47·16
1/2 Sr . . . = 51·54	1/2 Pb . . . = 61·10
1/2 Ca . . . = 51·46	1/2 SO_4 . . = 68·14
1/2 Mg . . . = 45·94	1/2 C_2O_4 . = 62·6
1/2 Zn . . . = 46·57	1/2 CrO_4 . = 72
1/2 Cd . . . = 47·35	

Mit Hilfe dieser Werte berechnen sich die folgenden unendlicher Verdünnung entsprechenden Leitvermögen:

	λ	Δ
1/2 $BaCl_2$	120 54	— 0·12
1/2 $Ba(No_3)_2$ . .	116·88	+ 0·12
1/2 $CaCl_2$	116·90	— 0·23
1/2 $Ca(NO_3)_2$ . .	113·24	+ 0·23

[1]) Sitzungsber. der Berliner Akademie **44**, 1002 (1900); **26**, 581 (1902).
[2]) Diese Zahl ist von Noyes und Sammet berechnet worden.

	λ	Δ
$^1/_2$ Mg Cl_2	111·38	— 0·50
$^1/_2$ K_2 SO_4	132·81	— 0·26
$^1/_2$ Li_2 SO_4 . . .	101·58	— 0·24
$^1/_2$ Mg SO_4 . . .	114·08	+ 0·50

Unter Δ sind die Differenzen der gefundenen und der berechneten Werte von λ angegeben. Dieselben sind, wie man sieht, sehr klein, das Gesetz von Kohlrausch hat sich also auch für diese Elektrolyte bestätigt.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit der Ionen ist wenig bekannt. Die obigen Angaben von Kohlrausch beziehen sich, wie schon hervorgehoben wurde, auf eine Temperatur von 18° C. Schaller[1]) hat für einige einwertige Ionen die Beweglichkeiten bei verschiedenen Temperaturen berechnet:

Temperatur	K und Cl	Na	NO_3	OH
25° C	74·1	50·1	69·0	180·4
40	97·1	67·3	89·0	223·4
50	112·4	79·3	103·3	251·6
60	128·7	91·6	118·0	280·1
70	145·1	104·5	131·9	307·1
80	161·8	117·2	146·1	334·5
90	178·3	131·3	159·3	360·6
99	192·8	144·4	171·7	383·9

Für die Beweglichkeit des Wasserstoffiones bei verschiedenen Temperaturen haben Noyes und Sammet[2]) die folgenden Werte berechnet, die sich auf unendlich verdünnte Lösungen beziehen:

Temperatur	Beweglichkeit
10	288·7
18	329·8
20	340·0
25	364·9
30	389·1

Es hat das Gesetz von F. Kohlrausch abgesehen von seiner eminenten theoretischen Wichtigkeit auch großen praktischen Wert, insofern mit seiner Hilfe die für eine Reihe theoretischer Schlüsse wichtige maximale Leitfähigkeit rechnerisch mit großer Annäherung bestimmt werden kann in allen Fällen, wo deren experimenteller Ermittlung unüberwindliche Hindernisse entgegenstehen. Das Leitvermögen der gelösten organischen Säuren z. B. steigt kontinuierlich bis zu den höchsten praktisch noch verwertbaren Verdünnungen, so daß die maximale Leitfähigkeit derselben auf einem Umwege ermittelt werden muß. Hier leistet, wie Ostwald gezeigt hat, das Gesetz von Kohlrausch die wertvollsten Dienste. Für die Natriumsalze der organischen Säuren läßt sich die maximale Leitfähigkeit ohne die geringste Schwierigkeit ermitteln. Nun muß aber dieselbe nach dem Gesetz von Kohlrausch gleich sein der Summe:

$$\lambda_1 = u_{Na} + v_a$$

wenn v_a die Beweglichkeit des in Betracht kommenden Anion bezeichnet. Die maximale Leitfähigkeit der Säure muß nach demselben Gesetz gegeben sein durch die Summe

$$\lambda_2 = u_H + v_a$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **25**, 497 (1898).
[2]) Ibid. **43**, 49 (1903).

oder:

$$\lambda_2 = u_H + \lambda_1 - u_{Na} = \lambda_1 + 293{\cdot}4$$

wenn wir mit Ostwald für eine Temperatur von 25° C

$$u_{Na} = 47{\cdot}3 \text{ und } u_H = 340{\cdot}7$$

setzen. Es haben ferner die Natriumsalze der verschiedensten Säuren sehr angenähert dieselbe Verdünnungskonstante, so daß man das λ_∞ aus der Leitfähigkeit bei einer beliebigen Verdünnung durch Addition einer Konstante erhalten kann. Als Etalon kann man dabei das Natriumchlorid verwenden. Ostwald fand für dasselbe bei 25° C:

v	λ	d	a
32	114·4	13·1	306·5
64	116·8	10·7	304·1
128	119·1	8·4	301·8
256	121·1	6·4	299·8
512	123·1	4·4	297·8
1024	124·9	2·6	296·0
∞	127·5	0	293·4

Hat man also das molekulare Leitvermögen eines Natriumsalzes bei der Verdünnung v (Anzahl der Liter, die ein Grammolekulargewicht enthalten) bestimmt, so braucht man nur die dieser Verdünnung entsprechende Konstante d zu addieren, um das maximale Leitvermögen des Natronsalzes, die Konstante a hingegen, um das maximale Leitvermögen der freien Säure zu erhalten.

Es darf schließlich nicht unerwähnt bleiben, daß die Beweglichkeiten der elementaren Ionen in unendlich verdünnten Lösungen eine Funktion ihres Gewichtes zu sein scheinen, worauf Bredig[1]) zuerst hingewiesen hat. Unter Benützung der von Kohlrausch für eine Temperatur von 18° C berechneten Beweglichkeiten ergibt sich folgendes:

Anionen

Fluor . . .	46·64
Chlor . . .	65·44
Brom . . .	67·63
Jod	66·40

Kationen

Lithium	33·44	Silber	54·02
Natrium	43·55		
Kalium	64·67		
Rubidium	67·60		
Caesium	68·20		
1/2 Magnesium . . .	49·0		
1/2 Calcium	53·0	1/2 Zink.	47·5
1/2 Strontium	54·0	1/2 Kupfer	49·0
1/2 Barium	57·3		

Es ergibt sich also — besonders deutlich für die Kationen — daß innerhalb jeder Vertikale des natürlichen Systems der Elemente die Beweglichkeit der Ionen mit steigendem Atomgewicht steigt. Eine Ausnahme bilden die übrigens noch ziemlich unsicheren Werte der Kupfergruppe.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 191 (1894).

Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Ostwald[1]) hat nach dem soeben erörterten Rechnungsverfahren die auf unendlich verdünnte Lösungen bezüglichen Beweglichkeiten zahlreicher Säureanionen ermittelt.

Von allgemeinen Ergebnissen ist zunächst hervorzuheben, daß isomeren Ionen dieselbe Beweglichkeit zukommt. So beträgt bei 25° C, auf welche Temperatur sich alle Angaben von Ostwald beziehen, die Beweglichkeit der Anionen von:

Buttersäure	37·6
Isobuttersäure	37·8
α-Krotonsäure	39·0
β-Krotonsäure	39·2
Angelicasäure	36·3
Tiglinsäure	36·5
Anissäure	35·4
Mandelsäure	35·1
Phenylglykolsäure	34·8

Mit zunehmender Anzahl der in dem Ion enthaltenen Atome nimmt die Beweglichkeit ab:

Ameisensäure	59·4
Essigsäure	45·8
Propionsäure	41·5
Buttersäure	37·7
Valeriansäure	35·6
Kapronsäure	34·1
etc.	

Die Dekremente sind für eine gleiche Zusammensetzungsdifferenz nicht gleich groß, sondern sie nehmen allmählich ab.

Die chemische Natur der in dem Ion enthaltenen Atome hat einen entschiedenen Einfluß auf die Beweglichkeit. Chlor z. B. verlangsamt das Anion:

Essigsäure	45·8
Monochloressigsäure	44·7
Dichloressigsäure	42·6
Trichloressigsäure	39·9

Doch hängt der Einfluß des Chlors auf die Beweglichkeit des Anion von der Zusammensetzung der Säure ab, in welche es substituierend eintritt. Bei der Krotonsäure z. B. ist der Einfluß verschwindend klein:

Krotonsäure	38·2
Chlorkrotonsäure	38·8

Ähnlich verlangsamend wirken die Hydroxyl-, die Nitro- und die Amidogruppe auf das Anion bei ihrem Eintritt in den Atomkomplex:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 2, 840 (1888).

Essigsäure	45·8
Glykolsäure	45·0
Benzoësäure	38·0
Nitrobenzoësäure	37·0
Amidobenzoësäure	36·8

Der Austritt von Wasserstoff macht das Anion beweglicher:

Propionsäure	41·5
Acrylsäure	42·0
Buttersäure	37·7
Krotonsäure	39·1

In derselben Weise wie **Ostwald** für die Anionen der organischen Säuren hat **Bredig**[1]) für die Kationen der organischen Basen die für unendlich verdünnte Lösungen gültigen Beweglichkeiten sowie deren Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Kationen ermittelt.

Es ergab sich zunächst dieselbe Gesetzmäßigkeit wie für die Anionen, daß die Beweglichkeit mit zunehmender Anzahl der in dem Kation enthaltenen Atome abnimmt, daß aber das Dekrement durchaus keine konstante Größe ist, sondern mit steigender Anzahl der Atome in dem Ion schnell abnimmt, so daß für sehr atomreiche Kationen die Verminderung der Beweglichkeit durch den Eintritt der CH_2-Gruppe nahezu gleich Null ist. **Bredig** fand z. B. für 25° C:

Ammoniak	74·8
Methylamin	61·2
Äthylamin	49·8
Propylamin	42·6
Butylamin	38·7
Isoamylamin	36·0

und ebenso:

Anilin	38·2
Toluidin	35·2
Xylidin	31·9
Kumidin	31·0

Wirklich homologe isomere Kationen haben die gleiche Beweglichkeit:

Propylamin	42·6	o-Toluidin	35·6
Isopropylamin	42·5	m-Toluidin	34·9
		p-Toluidin	35·1
		Benzylamin	36·4
Chinolin	37·3		
Isochinolin	37·4		

Für metamere Kationen hingegen, die nicht streng homolog sind, gilt diese Regel nicht mehr:

Äthylamin	49·8	Propylamin	42·6
Dimethylamin	53·3	Trimethylamin	50·0
Butylamin	38·7	Isoamylamin	36·0
Diaethylamin	38·4	Methyldiaethylamin	38·1
Tetramethylammon	46·4	Trimethylaethylammon	42·9

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 191 (1894).

Toluidin	35·5	Xylidin	31·9
Methylanilin	37·2	Äthylanilin	32·4
		Dimethylanilin	35·9

Es kann bei näherer Betrachtung dieser Werte nicht entgehen, daß die Beweglichkeit der Kationen eine umso größere ist, je symmetrischer die Substitution in dem Typus NH_4, je symmetrischer also der Bau der Molekel ist. Die Symmetrie in der Atomanordnung innerhalb der Molekel, die auch für andere physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen, z. B. den Siedepunkt und das Molekularvolumen von ausschlaggebender Bedeutung zu sein scheint, kann unter Umständen bedingen, daß Kationen von komplizierterer Zusammensetzung beweglicher sind als einfacher zusammengesetzte, wenn die Molekeln der ersteren symmetrischer in ihrem Aufbau sind:

Methyldiaethylamin	38·1	Chinolin	37·4
Diaethyldimethylammon	40·6	Chinolinmethylium	38·9
Dimethylanilin	35·9	Propylamin	42·6
Trimethylphenylammon	36·5	Tetramethylammon	46·4

Ebenso kann die Addition von Wasserstoff unter Umständen die Beweglichkeit der Kationen erhöhen, wenn die Molekel der wasserstoffreicheren Verbindung symmetrischer gebaut ist:

Allylamin	44·5	Anilin	38·2
Trimethylamin	50·0	Trimethylallylammon	40·5

während sich bei dem Vergleich der Beweglichkeiten von Kationen gleicher Substitutionsordnung ergibt, daß die Hydrierung eine Verminderung der Beweglichkeit bedingt:

Allylamin	44·1	Äthylanilin	32·4
Propylamin	42·6	Coniin	29·8
		Diisobutylamin	28·6

Die Addition von Sauerstoff vermindert in der Regel die Beweglichkeit der Kationen:

Ammoniak	74·8
Hydroxylamin	52·1

Ebenso wird infolge des Eintrittes von Chlor, Brom oder Jod an die Stelle von Wasserstoff die Beweglichkeit der Kationen eine geringere:

Trimethylendiamin	75·1
β-Chlortrimethylendiamin	67·8
Äthylamin	49·8
β-Bromäthylamin	41·9
Tetramethylammon	46·4
Jodmethyltrimethylammon	39·5

Kadmiumsalze.

Das Leitvermögen der Kadmiumsalze mußte ein ganz besonderes Interesse bieten, da für dasselbe gemäß dem Gesetz von Kohlrausch ähnliche Anomalien zu erwarten waren wie die für die Wanderung der Ionen beobachteten.

Es liegen über diese Frage Messungen von Grotrian,[1]) besonders aber von Wershoven[2]) vor, die auf Veranlassung des zuerst genannten Forschers ausgeführt worden sind. Die von uns bisher benützte Formel:

$$k = \lambda \eta - \lambda' \eta^2$$

erwies sich für diese Salze als unbrauchbar, da die Werte von λ je nach der Konzentration der Lösungen, deren Leitvermögen man der Rechnung zugrunde legte, stark voneinander abwichen. Brauchbar erwies sich die andere gleichfalls von Kohlrausch vorgeschlagene Formel:

$$\frac{k}{\eta} = A - B\eta^{\frac{1}{3}}$$

in welcher A das molekulare Leitvermögen für extreme Verdünnungen angibt. Setzt man nun gemäß den Berechnungen von Kohlrausch für $\eta = 0{\cdot}1$

$$v_{Cl} = 56{\cdot}5;\ v_{Br} = 57{\cdot}5;\ v_J = 57{\cdot}3;\ v_{NO_3} = 51{\cdot}4$$

so würde man, da für dieselbe Konzentration das molekulare Leitvermögen von

$$^1/_2\ Cd\,Cl_2 \ldots = 50{\cdot}0 \qquad ^1/_2\ Cd\,J_2 \ldots = 31{\cdot}0$$
$$^1/_2\ Cd\,Br_2 \ldots = 44{\cdot}6 \qquad ^1/_2\ Cd\,(NO_3)_2 = 80{\cdot}8$$

ist, nur für das Nitrat einen brauchbaren Wert für die Beweglichkeit des Kadmiumion:

$$\frac{1}{2}\ Cd = 29{\cdot}4$$

ableiten können, während sich für die Halogenverbindungen negative, mithin unmögliche Werte ergeben würden, eine Tatsache, auf die schon Grotrian hingewiesen hatte.

Greift man zur Erklärung dieser Anomalien auf den bereits erwähnten Gedanken von Hittorf zurück, daß in den konzentrierteren Lösungen nicht die einzelnen Molekeln, sondern Molekularaggregate enthalten sind, so wäre es verständlich, daß

$$\frac{k}{\eta} = A - B\eta^{\frac{1}{3}}$$

nur das scheinbare molekulare Leitvermögen gibt, daß man dagegen das wahre molekulare Leitvermögen erhalten würde, wenn man „η" durch die Anzahl der tatsächlich an der Leitung teilnehmenden Molekeln ersetzte. Nehmen wir z. B. an, es vereinigten sich im Mittel q einfache Molekeln zu einem Molekularaggregat, so würde

$$n = \frac{\eta}{q}$$

die Anzahl der tatsächlich in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen Molekeln geben. Der Versuch Wershovens, aus der Leitfähigkeit die Werte für q abzuleiten, muß als gescheitert betrachtet werden, denn er geht bei seinen Rechnungen von der Annahme aus, daß nur die in der Lösung vorhandenen einfachen Salzmolekeln an der Stromleitung teilnehmen, eine offenbar unmögliche Voraussetzung, da sonst die Anomalien der Überführungszahlen ganz unverständlich würden. Die letzteren sind nur dann verständlich, wenn auch die Molekularaggregate an der Stromleitung beteiligt sind.

---

[1]) Wiedemann, Annalen 18, 177 (1883).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 5, 481 (1890).

Immerhin aber haben seine Messungen eine gewichtige Stütze für die Wahrscheinlichkeit der Hittorfschen Annahme erbracht. Es liegt nämlich auf der Hand, daß der Zerfall der Molekularaggregate in einfache Molekeln umso weiter vorschreiten wird, je verdünnter die Lösung ist. In sehr verdünnten Lösungen müßten sich also dann die Leitvermögen der Kadmiumsalze dem Gesetz von Kohlrausch fügen.

Nun fand Wershoven für die Leitvermögen der oben genannten Salze in unendlich verdünnten Lösungen

$^1/_2$ $CdCl_2$ . . . . = 119·3	$^1/_2$ CdJ_2 . . . . . = 120·4
$^1/_2$ $CdBr_2$ . . . . = 124·3	$^1/_2$ $Cd(NO_3)_2$ . . = 118·7

und daraus berechnen sich unter Benützung der oben angegebenen Werte für die Beweglichkeiten der jeweiligen Anionen in unendlich verdünnten Lösungen für die Beweglichkeit des Kadmiumion die Werte:

53·4 aus dem Chlorid
57·4 „ „ Bromid
53·7 „ „ Jodid
57·7 „ „ Nitrat

im Mittel also:
55·6

ein Wert, der durchaus nicht unwahrscheinlich ist. Jedenfalls erweisen diese Messungen, daß die Kadmiumsalze in sehr verdünnten Lösungen dem Gesetz von Kohlrausch gehorchen, wodurch es zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wird, daß die starken Abweichungen, welche die Leitvermögen konzentrierter Lösungen zeigen, auf die Existenz von Molekularaggregaten zurückzuführen sind.

Bezeichnen wir die Überführungszahl des Kadmium in extrem verdünnten Lösungen mit „w", so müßte nach Kohlrausch:

$$u = w\lambda$$

also nach Einsetzung der obigen Werte:

$$w = \frac{55{\cdot}6}{119{\cdot}3} = 0{\cdot}466$$

sein. Die direkte Messung der von der Konzentration der Lösung unabhängigen Überführungszahl des Kadmium in Kadmiumchloridlösungen ergab für „w" den nahe übereinstimmenden Wert

$$u = 0{\cdot}43$$

so daß sich also das Gesetz von Kohlrausch auch nach dieser Richtung hin vollkommen bestätigt hat.

Absolute Beweglichkeiten der Ionen.

Wir haben in einem früheren Paragraphen für das molekulare Leitvermögen eines binären Elektrolyten die Formel abgeleitet:

$$\lambda = \varepsilon\,(u + v)$$

wo u, beziehungsweise v die Geschwindigkeiten bezeichnen, die das Kation, beziehungsweise das Anion unter dem Einfluß der Potentialdifferenz 1 erlangen, ε die elektrostatische Ladung, die gemäß dem Faradayschen Gesetz jeder Valenzstelle eines Grammion eigentümlich ist.

Es ist demgemäß:

$$u + v = \frac{\lambda}{\varepsilon}$$

Ferner erhielten wir:

$$u = \frac{w_k \lambda}{\varepsilon} \text{ und } v = \frac{(1 - w_k) \lambda}{\varepsilon}$$

wenn w_K wieder die Überführungszahl des Kation bezeichnet. Werden λ und ε in Zentimeter-Gramm-Sekunden gemessen, so ergeben die letzteren Formeln die in Zentimetern gemessenen Wege, welche das betreffende Kation, beziehlich Anion unter dem Einfluß der in Z. G. S. gemessenen Potentialdifferenz 1 während einer Sekunde zurücklegen, d. h. die absoluten Beweglichkeiten der betreffenden Ionen.

Wir wissen, daß

$$\varepsilon = 9658 \text{ Z. G. S.}$$

ist. Ist das Leitvermögen in reziproken Ohm gemessen, so haben wir die obigen Ausdrücke mit 10^{-9} zu multiplizieren. Suchen wir ferner die Geschwindigkeit, welche die Ionen unter dem Einfluß von 1 Volt (10^8 Z. G. S.) treibender Kraft erreichen, so müssen wir die obigen Ausdrücke noch mit 10^8 multiplizieren. Wir erhalten demnach:

$$u = \frac{w_k \cdot \lambda}{9658} \times 10^{-1} \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$$

$$v = \frac{(1 - w_k) \lambda}{9658} \times 10^{-1} \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$$

Die Überführungszahl w_K ist als reine Zahl von dem zur Anwendung kommenden Maßsystem ganz unabhängig.

Aus später ausführlich zu besprechenden Gründen geben nur die auf unendlich verdünnte Lösungen bezüglichen Werte reine Beweglichkeiten. Die nach der obigen Formel berechneten Grenzwerte für die absoluten Beweglichkeiten einiger der wichtigeren einwertigen Ionen sind:

$66{\cdot}96 \times 10^{-5}$	für Kalium	$67{\cdot}76 \times 10^{-5}$	für Chlor
45·10	„ Natrium	70·03	„ Brom
34·62	„ Lithium	68·75	„ Jod
70	„ Rubidium	48·29	„ Fluor
70·61	„ Caesium	63·97	„ NO_3
66·68	„ Ammonium	56·98	„ ClO_3
55·93	„ Silber	47·84	„ BrO_3
341·50	„ Wasserstoff	35·07	„ JO_3
		67	„ ClO_4
		49·39	„ JO_4
		180·16	„ OH

Es ist zu wiederholten Malen versucht worden, die absoluten Beweglichkeiten der Ionen direkt zu messen, und zwar haben diese Versuche in der Regel zu einer sehr befriedigenden Bestätigung der aus dem Leitvermögen berechneten Beweglichkeiten geführt.

So ermittelte Lodge[1]) die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen, indem er das Vorrücken derselben in einer mit Phenolphtalein gefärbten Lösung beobachtete. Die gemessenen Geschwindigkeiten betrugen:

0·0024 bis 0·0029

Zentimeter in der Sekunde, was mit der von Kohlrausch berechneten Geschwindigkeit sehr angenähert übereinstimmt.

[1]) Brit. Assoc. Report 1886, 389.

Dampier Whetham[1]) führte analoge Versuche in der Weise aus, daß er die nahezu gleich dichten Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion, von denen der eine gefärbt, der andere farblos war, übereinander schichtete, und das Vorrücken des gefärbten Ions beobachtete. Wurden z. B. in Ammoniak enthaltendem Wasser gelöstes Ammoniumchlorid und Kupferchlorid übereinander geschichtet, so mußte die Trennungsfläche der beiden Schichten allmählich zu der Anode hinwandern. Es ergab sich so für die Geschwindigkeit des Kupferions

$$0{\cdot}000309 \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$$

während Kohlrausch

$$0{\cdot}00031 \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$$

berechnet hatte.

Die von Dampier Whetham für die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle nebeneinandergestellt:

	Nach Kohlrausch berechnet	gefunden
Wasserstoff in Salzsäure . .	0·0028 $\frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$	0·0026 $\frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$
„ „ Essigsäure .	0·000048	0·000065
Kupfer	0·00047	0·00047
Barium	0·00037	0·00039
Calcium	0·00029	0·00035
Silber	0·00046	0·00049
SO_4	0·00049	0·00045

Er ermittelte ferner für eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorid die Geschwindigkeit der beiden Ionen zu:

Kobalt . . . 0·000022 $\frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$
Chlor . . . . 0·000026

Das daraus berechnete Leitvermögen beträgt

0·000048

während 0·000060 gefunden wurde.

Für die Geschwindigkeit der beiden Ionen von Kobaltnitrat in alkoholischer Lösung ergab sich:

Kobalt . . . 0·000044 $\frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$
NO_3 . . . . 0·000035

Darnach müßte das Leitvermögen

0·000079

betragen. Das tatsächlich gefundene Leitvermögen befand sich in absoluter Übereinstimmung mit diesem berechneten Werte, so daß das Gesetz von Kohlrausch auch durch diese Messung vollkommen bestätigt worden ist.

Auf einem etwas abweichenden Wege hat Orme Masson[2]) die relativen Beweglichkeiten der Ionen direkt gemessen. Das von ihm eingeschlagene Verfahren war folgendes. Ein Rohr von geringer lichter Weite war mit der gelatinierten Lösung eines Elektrolyten von bekannter Konzentration gefüllt. Dieses Rohr kommuniziert mit den Lösungen zweier Elektrolyte, welche gefärbte Ionen enthalten und in welche die beiden Elektroden eintauchen. Es muß dafür Sorge getragen werden,

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 11, 220 (1893). — Proc. Roy. Soc. 58 (1895), Beibl. 20, 52 (1896).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 29, 501 (1899).

daß die gefärbten Ionen etwas weniger beweglich sind als die Ionen, denen sie nachwandern sollen und für die sie gleichsam als Indikatoren dienen. Für die Alkalisalze wählte Masson Kupferionen an der Anode und Kaliumchromat an der Kathode. Gesetzt, die gelatinierte Lösung enthielte Kaliumchlorid, so drängen in dem Maße wie Kaliumionen von der Anode hinweggeführt werden, Kupferionen nach und ebenso die gefärbten Chromsäureionen von der Kathode her in dem Maße, wie Chlorionen von der Kathode zu der Anode geführt werden. Die Länge des Rohres zwischen den beiden gefärbten Ionen betrage l und die beiden gefärbten Schichten träfen sich bei dem Punkte x der auf dem Rohre eingeätzten Teilung. Bezeichnen wir die Beweglichkeit des Kaliumions mit u, die des Chlorions mit v, so besteht dann die Proportion:

$$\frac{u}{v} = \frac{x}{l - x}$$

und daraus läßt sich die Überführungszahl des Anion, d. h. $\frac{v}{u + v}$ berechnen. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet m die Anzahl der in einem Liter der gelatinierten Lösung enthaltenen Grammolekeln, w_a die auf analytischem Wege ermittelte Überführungszahl des Anion.

Elektrolyt	m	$\frac{u}{v}$	$\frac{v}{u+v}$	w_a	Beobachter
NH_4Cl	1	1·041	0·490	0·508 — 0·517	Hittorf
KCl	0·5	1·021	0·495		
	1	1·041	0·490	0·503 — 0·516	„
	3	1·069	0·483		
$NaCl$	0·5	0·671	0·598		
	1	0·681	0·595	0·622 — 0·648	„
	2	0·703	0·587		
$LiCl$	0·5	0·456	0·687	0·674 — 0·773	Kuschel
	1	0·471	0·680		
$^1/_2\,K_2SO_4$	0·5	1·143	0·467	0·498 — 0·499	Hittorf
	1	1·143	0·467		
$^1/_2\,Na_2SO_4$ . . .	0·5	0·765	0·567	0·634 — 0·641	„
	1	0·765	0·567		
$^1/_2\,Li_2SO_4$ . . .	0·5	0·538	0·650		
	1	0·508	0·663	0·595 — 0·649	Kuschel
	2	0·515	0·660		
$^1/_2\,MgSO_4$ . . .	0·5	0·463	0·684		
	1	0·422	0·703	0·656 — 0·762	Hittorf
	2	0·442	0·693		

Die so erhaltenen Werte stimmen mit den analytisch ermittelten Überführungszahlen der Größenordnung nach überein, doch sind die letzteren meist etwas größer als die ersteren.[1])

[1]) Vgl. auch Steele, Zeitschr. für physik. Chemie **40**, 689 (1902).

Beziehungen zwischen dem Leitvermögen und der Zähigkeit der Lösungen sowie der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Verbindungen.

Hängt das Leitvermögen, wie es nach den bisherigen Beobachtungen nicht bezweifelt werden kann, in erster Linie von der Beweglichkeit der Ionen ab, so liegt es auf der Hand, daß alles, was auf diese Beweglichkeit Einfluß hat, auch das Leitvermögen beeinflussen muß.

G. Wiedemann[1]) glaubte eine Beziehung zwischen dem Leitvermögen und der Zähigkeit der Lösungen aufgefunden zu haben. Bezeichnet man mit k das Leitvermögen, mit p den Gehalt an gelöster Substanz, mit z die Zähigkeit der Lösung, so sollte:

$$k = \text{const.}\ \frac{p}{z}$$

sein, und zwar ergaben seine Messungen:

Substanz	p in 1000 Cm³ der Lösung	const.
$CuSO_4$	31·17 — 187·02	22·8 — 24·2
$Cu(NO_3)_2$	24·5 — 91·6	94·3 — 106·9
$AgNO_3$	42·5 — 170	138 — 168
KHO	31·7 — 123·6	122 — 126·7

Nach Grotrians[2]) Untersuchungen sollte:

$$k = c\ \frac{p}{z^n}$$

sein, und zwar fand er:

	$c \times 10^{11}$	n
$NaCl$	5317	0·7513
KCl	6499	0·6868
$CaCl_2$	8090	0·6483
$MgCl_2$	9345	0·6444
$BaCl_2$	5863	0·5939
$MgSO_4$	4553	0·5979
$ZnSO_4$	5047	0·4554

Lenz[3]) hingegen, welcher das Leitvermögen in seiner Abhängigkeit von dem Prozentgehalt der gelösten Substanz durch eine Interpolationsformel von der Gestalt:

$$k = a\,(1 - b\,p^m)$$

darstellte, verglich die Konstante dieser Formel mit der, welche in dem gleichgestalteten Ausdruck für die Fluidität:

$$f = a\,(1 - b_1\,p^m)$$

figurierte. Es ergaben sich für die beiden Konstanten b und b_1 die folgenden Werte:

	b	b_1		b	b
H_2Cl_2	0·245	0·294	K_2Cl_2	0·293	0·056
H_2SO_4	0·654	0·337	Na_2Cl_2	0·475	0·048
$H_2N_2O_6$ . . .	0·276	0·102	$(NH_4)_2Cl_2$ . .	0·336	0·032

[1]) Poggendorff, Annalen **99**, 228 (1856).
[2]) Ibid. **157**, 130, 237 (1876).
[3]) Wiedemann, Elektrizität 2, 915.

Während also für die Säuren die beiden Konstanten wenigstens der Größenordnung nach leidlich untereinander übereinstimmen, weichen sie hingegen für die drei angeführten Salze stark voneinander ab.

Grotrian[1]) hat die Frage nach einer anderen Richtung hin untersucht, indem er die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens

$$a = \frac{1}{k}\frac{dk}{dt}$$

und der Fluidität

$$b = \frac{1}{f}\frac{df}{dt}$$

miteinander verglich. Er fand z. B.

Substanz	p	b	a
HNO_3	6·2	227	148
	12·4	211	143
	18·6	200	138
	24·8	174	138
	31·0	184	140
	37·2	181	146
H Cl	5	239	159
	10	214	157
	15	190	155
	20	185	153
K Cl	5	—	202
	10	—	189
	10·2	219	189
	15	—	180
	20	—	169
	22·2	191	168
	25	—	167

Ein gewisser Parallelismus zwischen den beiden Zahlenreihen ist nicht zu verkennen.

In manchen Fällen scheint in der Tat eine sehr einfache Beziehung zwischen dem Leitvermögen und der Fluidität zu bestehen. Massoulier[2]) hat in dieser Richtung Lösungen von Kupfersulfat untersucht, deren Fluidität er durch Zusatz von Glyzerin veränderte. Es ergab sich bei 0° C für eine Lösung, die ein Grammmolekulargewicht des Salzes in 40 Litern enthielt:

	Widerstand	Reibung
Ohne Glyzerin . . .	100	100
mit $^1/_8$ Glyzerin . .	140	153
„ $^2/_8$ „ . .	205	243

und bei 15° C für eine Lösung, die ein Grammolekulargewicht in 15 Litern enthielt:

	Widerstand	Reibung
Ohne Glyzerin . . .	100	100
mit $^1/_{48}$ Glyzerin . .	104	105

---

[1]) Poggendorff, Annalen **160**, 238 (1877). Wiedemann, Annalen **8**, 529 (1879).
[2]) Comptes rendus **130**, 773 (1900).

	Widerstand	Reibung
mit $^1/_{24}$ Glyzerin . .	111	114
„ $^1/_{12}$ „ . .	126	132
„ $^1/_{6}$ „ . .	161	160
„ $^1/_{3}$ „ . .	289	298

Zu weitgehende Analogien zwischen dem Leitvermögen einer Lösung und ihrer Fluidität sind von vornherein nicht zu erwarten, da es sich bei dem ersteren um die Bewegungshindernisse handelt, welche die Ionen innerhalb der Flüssigkeit finden, bei der letzteren hingegen um die Bewegungshindernisse, die der gesamten Flüssigkeitsmasse entgegenstehen. Es stehen denn auch den obigen Versuchen andere gleich zuverlässige Messungen gegenüber, die erweisen, daß sich unter Umständen die Leitfähigkeit nach ganz anderen Gesetzen ändert als die Fluidität. So mischte E. Wiedemann[1]) Lösungen von gleichem Gehalt an gelöster Substanz mit wechselnden Mengen von Glyzerin. Die Reibungswiderstände verhielten sich in dem einen Falle untereinander wie:

$$1 : 68{\cdot}7 : 29{\cdot}8 : 6{\cdot}15$$

während die Leitvermögen derselben Lösungen in dem umgekehrten Verhältnis zu einander standen, wie:

$$1 : 12{\cdot}1 : 9{\cdot}52 : 3{\cdot}68$$

Von irgend einer einfachen Beziehung zwischen diesen Zahlen kann nicht die Rede sein.

Man kann ferner die Lösungen gut leitender Elektrolyte durch Stärke oder Gelatine zu einer halbfesten Gallerte verdicken, ohne daß das Leitvermögen eine allzustarke Änderung erleidet.

Viel aussichtsvoller ist der Versuch, das Leitvermögen mit der Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Salze in Beziehung zu bringen, da es sich bei der Diffusion gleichfalls nur um die Bewegungshindernisse handelt, welche sich der Wanderung der Ionen entgegenstellen.

Long[2]) wies zuerst darauf hin, daß die am besten leitenden Salze auch am schnellsten diffundieren. Bezeichnen wir mit d die Diffusionsgeschwindigkeit, mit k hingegen das Leitvermögen, so beträgt nach den Messungen des genannten Forschers:

	d	k		d	k
KCl	803	97	$NaNO_3$	524	76
NH_4Cl	689	95	$LiNO_3$	512	—
$NaCl$	600	81	$Ba(NO_3)_2$ . . .	656	69
$LiCl$	541	70	$BaCl_2$	450	79
KBr	811	104	$SrCl_2$	432	77
NH_4Br	629	103	$CaCl_2$	429	75
$NaBr$	509	81	$MgCl_2$	392	72
KJ	823	103	$(NH_4)_2SO_4$ . .	724	76
NaJ	672	84	Na_2SO_4	678	63
KCy	767	101	$MgSO_4$	348	37
$(NH_4)NO_3$ . .	680	93	$ZnSO_4$	332	34
KNO_3	607	92	$CuSO_4$	316	33

[1]) Wiedemann, Annalen **20**, 537 (1883).
[2]) Wiedemann, Annalen **9**, 632 (1880).

Ebenso ergibt sich auf Grund der von Graham ausgeführten Diffusionsversuche:

	d	k
HCl	989	323
HBr	965	311
HJ	994	328
HNO_3	977	334

Bezeichnet man mit w die Wanderungsgeschwindigkeit des Anion, mit d hingegen die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten, so erhält man:

	$\frac{w}{2}$	d	$\frac{wd}{2}$
$BaCl_2$	0·618	450	277
$SrCl_2$	0·655	432	283
$CaCl_2$	0·673	429	288
$MgCl_2$	0·682	392	267
$MgSO_4$	0·630	348	219
$ZnSO_4$	0·640	332	212
$CuSO_4$	0·645	316	204
K_2Cl_2	0·515	803	413
K_2Br_2	0·514	811	416
K_2J_2	0·505	823	415

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß für jede der darin angeführten Gruppen die Diffusionsgeschwindigkeit der Überführungszahl des Anion verkehrt proportional ist. Also:

$$w : w' = d' : d$$

Nun ist aber, da die betreffenden Salze alle dasselbe Anion enthalten, unter Benützung der schon früher angewendeten Bezeichnungen:

$$w = \frac{v}{u + v} \text{ und } w' = \frac{v}{u' + v}$$

wir erhalten mithin:

$$u' + v : u + v = d' : d$$

oder, da

$$u' + v = k' \text{ und } u + v = k$$

ist,

$$k' : k = d' : d$$

d. h. die Leitfähigkeiten analoger Verbindungen stehen in demselben Verhältnis zu einander wie ihre Diffusionsgeschwindigkeiten.

Diese Beziehung ist im weitesten Umfange von Lenz[1]) bestätigt worden. Derselbe bestimmte das Leitvermögen und die Diffusionsgeschwindigkeiten für eine Reihe von Lösungen, denen er wechselnde Volumprozente an absolutem Alkohol zusetzte. Bezeichnen wir mit d und k wie seither die Diffusionsgeschwindigkeit bezüglich das Leitvermögen, mit v hingegen die Volumprozente des hinzugefügten absoluten Alkoholes, so beträgt nach den Messungen von Lenz:

	$\frac{1}{2}$ KJ		$\frac{1}{4}$ KJ		$\frac{1}{8}$ KJ		$\frac{1}{16}$ KJ	
v	d	k	d	k	d	k	d	k
0	100	100	51	52	27	27	13	14
27·9	50	50	25	25	—	—	—	—
51·0	38	35	19	18	11	9	—	—
74·7	29	26	15	13	8	8	—	—

[1]) Beibl. 7, 403 (1883).

Der Parallelismus zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsgeschwindig-ist also evident.

Auf eine interessante Beziehung zwischen den Beweglichkeiten der Kationen hiedener Amine und der mittleren Weglänge der Molekeln in den Dämpfen der-n Amine möge hier noch hingewiesen werden.

Höfker hat die mittleren Weglängen aus dem Wärmeleitvermögen der Dämpfe leitet und hat gefunden, daß dieselben ausgeprägt konstitutiv sind. Bei meta-n Aminen ist ferner die mittlere Weglänge umso größer, je mehr Alkyle mit Stickstoff verbunden sind. Bredig[1]) wies nun darauf hin, daß das ganz den ihm für die Beweglichkeiten der Kationen der Amine in wässerigen Lösungen edeckten Beziehungen entspricht; ja noch mehr, daß die Werte für die mittleren längen und die Beweglichkeiten der Kationen einander vollkommen parallel aufen.

Bezeichnen wir mit u die Beweglichkeiten der Kationen, mit L die mittlere länge auf die der Molekeln in Luft gleich 100 bezogen, so ergibt sich:

	u	L
Äthylamin	49·8	46·9
Dimethylamin	53·3	49·4
Propylamin	42·6	36·8
Trimethylamin . . .	50·0	40·0
Butylamin	38·7	32·8
Diäthylamin	38·3	33·1
Dipropylamin	32·3	24·0
Triäthylamin	34·7	25·0

Für die primären Basen nimmt die mittlere Weglänge mit steigendem Mole-argewicht ab, aber nicht in der Weise, daß der gleichen Zusammensetzungs-erenz die gleiche Abnahme der mittleren Weglänge entspricht, sondern das krement wird mit zunehmender Größe des Alkylrestes kleiner. Genau dasselbe hat edig, wie wir bereits wissen, für die Beweglichkeiten der Kationen gefunden.

	u	L
Methylamin	61·2	64·1
Äthylamin	49·8	46·9
Propylamin	42·6	36·8
Butylamin	38·7	32·8
Amylamin	36·0	28·3
Dimethylamin	53·3	49·4
Diäthylamin	38·4	33·1
Dipropylamin	32·3	24·0

Nach alledem kann es nicht wundernehmen, daß die Wärmeleitfähigkeit, Bredig gezeigt hat, mit großer Annäherung aus der Beweglichkeit der Kat-en durch eine lineare Formel berechnet werden kann. Die Formel lautet:

$$l = 23{\cdot}4 + 0{\cdot}701\ u.$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **19**, 228 (1896).

II. Abschnitt.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und einige ihrer wichtigsten Folgerungen.

> Eine jede Theorie, sie sei von welcher Art sie wolle, setzt eine Unterlage voraus, irgend etwas in der Erfahrung Gegebenes, welches man sich so gut als möglich zurechtlegen möchte. Goethe.

Wenn man den üblichen Vorstellungen gemäß annimmt, daß die Teilmolekeln eines gelösten Elektrolyten durch eine bestimmte, endliche Kraft zusammengehalten werden, so liegt es auf der Hand, daß eine Stromleitung in dem Elektrolyten erst dann möglich ist, wenn die Elektrizität durch eine entsprechende Arbeitsleistung die Teilmolekeln in ihrem Zusammenhalt soweit gelockert hat, daß sie dieselben zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden transportieren kann. Es kann dann also auch das Ohmsche Gesetz für Elektrolyte erst oberhalb gewisser Potentialdifferenzen gültig sein. Dem widerspricht die Erfahrung: alle Beobachtungen stimmen darin überein, daß bei Ausschluß der Polarisation auch die kleinsten Potentialdifferenzen einen dauernden Strom in Elektrolyten erzeugen, und daß Stromintensität, Widerstand und Potentialdifferenz durch das Ohmsche Gesetz miteinander verknüpft sind.

Es hat sich ferner, wie schon früher hervorgehoben wurde, für sämtliche Leiter zweiter Ordnung in ihren wässerigen Lösungen der Satz bewahrheitet, daß das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung steigt, um bei unendlich großer Verdünnung einen nicht weiter veränderlichen Wert anzunehmen. Die Abnahme der Bewegungshindernisse kann die Zunahme des molekularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung nicht erklären, es muß hier also noch eine andere Instanz in Wirkung treten.

Arrhenius[1]) griff, um die soeben erörterten Erfahrungstatsachen verständlich zu machen, auf eine schon von Williamson und Clausius aufgestellte Hypothese zurück, daß ein Teil der gelösten Molekeln dauernd in ihre Ionen zerfallen sei. Es müßte sich demnach in jeder den Strom leitenden Lösung ein Gleichgewicht zwischen den unzersetzten Molekeln und den durch dauernden Zerfall eines Bruchteiles der Molekeln in Freiheit gesetzten Ionen herstellen. Der Transport der Elektrizität kann nur durch die freien Ionen bewerkstelligt werden, die nicht dissoziierten Molekeln hingegen müssen sich dem Strom gegenüber vollkommen passiv verhalten, denn die letzteren könnten sich an der Stromleitung immer nur beteiligen, nachdem sie unter entsprechender Arbeitsleistung in ihre Ionen gespalten

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 1, 631 (1887).

worden sind. Diese Arbeitsleistung würde aber einen entsprechenden Betrag elektrischer Energie zum Verschwinden bringen. Es müßte demnach bei nennenswerter Beteiligung der nicht dissoziierten Molekeln an der Stromleitung das Leitvermögen der Elektrolyte von der Stromintensität abhängen. Davon ist aber nichts bekannt, vielmehr müssen wir nach den bisher gewonnenen Erfahrungen das Leitvermögen eines Elektrolyten als nur von seiner chemischen Zusammensetzung und der Temperatur abhängig, als von der Stromintensität hingegen unabhängig betrachten.

Daß die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit steigender Verdünnung der Lösung steigt, würde sich durch das Vorschreiten der Spaltung der gelösten Substanz in ihre Ionen mit steigender Verdünnung erklären. Auch daß das molekulare Leitvermögen über eine gewisse Grenze der Verdünnung hinaus nicht mehr veränderlich ist, würde sich mit Hilfe der Arrheniusschen Theorie begreifen lassen, da ja bei vollständigem Zerfall des gelösten Elektrolyten in seine freien Ionen das molekulare Leitvermögen von der Konzentration unabhängig sein müßte. Streng genommen kann dieser vollständige Zerfall in freie Ionen erst bei unendlich großer Verdünnung eintreten, die gelöste Verbindung könnte also auch erst in unendlich verdünnter Lösung das Maximum der molekularen Leitfähigkeit erreichen.

Um die Gesamtheit unserer späteren theoretischen Betrachtungen auf einer möglichst breiten und sicheren Basis zu begründen, wollen wir zunächst untersuchen, zu welchen Folgerungen bezüglich der Gleichgewichtserscheinungen in verdünnten Lösungen die beiden Hauptsätze der Thermodynamik führen.

Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik.

Nachdem durch die epochemachenden Entdeckungen von Lavoisier das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie erwiesen war, wurde um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts durch Robert Mayer,[1]) Joule[2]) und v. Helmholtz[3]) das große Naturgesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie aufgefunden und namentlich durch den zuletzt Genannten in voller Allgemeinheit ausgesprochen. Gleichwie nach den Forschungen des unsterblichen französischen Chemikers die Materie bei ihren mannigfachen chemischen Metamorphosen in unveränderlicher Menge in ihre verschiedenen Erscheinungsformen übergeht, gleichwie es ganz außerhalb der Macht des Menschen liegt, Materie zu nichts zu zerstören oder aus nichts zu erschaffen, so können auch die lebendigen Kräfte zwar ineinander verwandelt werden, allein jedem Energiegewinn auf der einen Seite muß ein gleich großer Energieverlust auf der anderen entsprechen. Energie kann wie die Materie weder erschaffen noch zerstört werden.

Die beiden großen Gesetze von der Unzerstörbarkeit der Materie und der Energie sind reine Erfahrungssätze, und zwar beruht das letztere auf der durch jahrhundertelange Erfahrungen gewonnenen Einsicht, daß es unmöglich ist, ein Perpetuum mobile zu konstruieren, d. h. lebendige Kraft der Bewegung aus nichts zu erschaffen.

Dieses die gesamten Naturerscheinungen beherrschende Gesetz führte zu Konsequenzen, die den bisherigen Anschauungen widersprachen. Denn die ältere Physik unterschied die verschiedenen „Kräfte" streng voneinander, betrachtete sie als Wirkungen verschiedener unwägbar feiner Stoffe, während das Gesetz von der Erhaltung der Energie nicht allein die Möglichkeit, sondern auch die Notwendigkeit

---

[1]) Mechanik der Wärme 1874; erste Abhandlung Lieb. Ann. **42**, 233 (1842).
[2]) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von Spengel 1872.
[3]) Über die Erhaltung der Kraft, 1847. Gesammelte Abhandl. I, 12.

der Überführbarkeit der verschiedenen Kräfte ineinander postulierte und im Grunde genommen die Lehre aussprach, daß es nur eine Kraft gäbe, deren verschiedene Erscheinungsformen von der älteren Physik als wesentlich verschiedene Kräfte betrachtet worden waren.

Eine wichtige Stütze erwuchs dieser Lehre in der Erkenntnis, daß Wärme und Energie einander äquivalent sind, daß bei dem scheinbaren Verschwinden einer Energiemenge Wärme auftritt, ebenso wie Wärme in andere Energiearten übergeführt werden kann. Und wohl verstanden, durch die Experimentaluntersuchungen von Joule, Rowland u. a. wurde festgestellt, daß das Wärmeäquivalent der Energieeinheit von der Art der in Wärme verwandelten Energie vollkommen unabhängig ist. Bekanntlich mißt man die Wärmemengen durch die Wärmemenge, die man der Gewichtseinheit eines Normalkörpers zuführen muß, um seine Temperatur um einen Grad des Gasthermometers zu erwärmen, und zwar wählt man als Normalkörper allgemein das Wasser. Bezeichnen wir also die Wärmemenge, die man einem Gramm Wasser von mittlerer Zimmertemperatur — etwa 18° C. — zuführen muß, um es um 1° C. zu erwärmen, als eine Wärmeeinheit oder Kalorie (cal), so können wir nach den Messungen von Joule und seinen Nachfolgern behaupten, daß eine Kalorie der Energiemenge von

427 Gramm-Metern

äquivalent ist, d. h. der Energiemenge, die aufgewendet werden muß, um das Gewicht von 427 Grammen einen Meter hoch zu heben. Will man die technische Einheit auf absolute Einheiten reduzieren, so hat man folgendes zu beachten: Die absolute Energieeinheit wird gegeben durch das Produkt aus der absoluten Krafteinheit mal der absoluten Längeneinheit, also

$$1 \text{ Erg} = 1 \text{ Dyn} \times 1 \text{ Cm}.$$

Nun repräsentiert, wie wir schon früher gesehen haben, das Gewicht von einem Gramm eine Kraft von 981 Dyn, es ist demnach

$$1 \text{ Gramm-Zentimeter} = 981 \text{ Erg}$$

und

$$1 \text{ Gramm-Meter} = 98100 \text{ Erg}$$

Sonach erhalten wir die Gleichung:

$$1 \text{ cal} = 427 \times 98100 = 419 \times 10^5 \text{ Erg}$$

oder

$$1 \text{ Erg} = \frac{1}{419 \times 10^5} \text{ cal}.$$

Wir wollen für die folgenden Betrachtungen die einem Erg äquivalente Wärmemenge als Wärmeeinheit definieren. Die Reduktion dieser sogenannten mechanischen Wärmeeinheit auf Grammkalorien ist nach dem Obigen leicht auszuführen. Wir brauchen zu diesem Ende nur die in Erg gemessene Wärmemenge mit dem Wärmeäquivalent der Energieeinheit, d. h.

$$\frac{1}{419 \times 10^5}$$

zu multiplizieren.

Denken wir uns nun, wir führten einem Naturkörper, etwa einem Grammolekulargewicht eines Gases, die unendlich kleine Wärmemenge Q zu, so beobachten wir zweierlei. Das Gas erwärmt sich, seine innere Energie wird also vermehrt; das Gas dehnt sich aber außerdem aus, es muß also gegen den auf ihm lastenden Atmosphärendruck Arbeit leisten. Nach dem Gesetz von der Konstanz der Energie muß

die zugeführte Wärmemenge gleich sein der Vermehrung der Energie, vermehrt um die geleistete Arbeit. Bezeichnen wir also die Energievermehrung mit d U, die geleistete Arbeit mit d A, so muß

$$Q = dU + dA$$

sein. Nun ist aber die geleistete Arbeit immer gleich dem Produkt aus der überwundenen Kraft mal dem zurückgelegten Wege. Die überwundene Kraft ist in unserem Falle gleich dem auf dem Gas lastenden Druck (p). Hat der Stempel, den das sich ausdehnende Gas vor sich herschiebt, den Querschnitt q, so beträgt der zu überwindende Druck q p; schiebt ferner das sich expandierende Gas den Stempel um die Wegstrecke ∂h vor sich her, so ist die geleistete Arbeit

$$pq\,\partial h = dA$$

Es ist aber

$$q\,\partial h = dv$$

d. h. gleich der Volumvermehrung, die das Gas erleidet, somit ergibt sich

$$dA = p\,dv$$

und unser Gesetz nimmt die Form an:

$$Q = dU + p\,dv$$

Das ist die gewöhnliche Form, in welcher der für alle Naturkörper gültige erste Hauptsatz der Thermodynamik ausgesprochen zu werden pflegt. Derselbe ist, wie man sieht, nur ein spezieller Fall des allgemeinen Gesetzes von der Konstanz der Energie, insofern er die Äquivalenz von Wärme und Energie formuliert.

Bleibt das Volum des erwärmten Körpers konstant ($dv = o$), so ist:

$$Q = dU = C_v\,dT$$

da ja die zugeführte Wärme durch das Produkt aus der spezifischen Wärme mal der Temperaturerhöhung gegeben wird. C_v gibt dann die Molekularwärme des betreffenden Körpers bei konstantem Volum. Es ist das eine für unsere späteren Betrachtungen sehr wichtige Beziehung.

Der erste Hauptsatz gibt uns die Regel, nach welcher die verschiedenen Energieformen in Wärme übergehen können, er gibt uns aber keinerlei Aufschluß über die Richtung, in welcher ein mit Energiewandlungen verbundener Naturprozeß vor sich geht und somit über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit eines beliebigen Prozesses.

Hier haben wir nun vor allen Dingen eine wichtige Unterscheidung zu machen. Es gibt Prozesse, die sich vollständig rückgängig machen lassen, ohne daß irgend eine innere Veränderung der bei dem Prozeß beteiligten Naturkörper zurückbleibt. So läßt sich z. B. unter entsprechender positiver oder negativer Arbeitsleistung Wärme sowohl von einem wärmeren auf einen kälteren als von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übertragen. Dieser Prozeß läßt sich also vollständig rückgängig machen, er ist umkehrbar oder reversibel. Es gibt aber Prozesse, und dieselben sind in der Natur die weitaus zahlreichsten, die sich durch gar kein Mittel wieder rückgängig machen lassen, ohne daß bleibende Veränderungen bestehen bleiben. Derartige Prozesse nennt man nicht umkehrbare oder irreversible. Irreversible Prozesse sind z. B. die Wärmeerzeugung durch Reibung, die Wärmeübertragung ohne Arbeitsleistung durch Leitung oder durch Strahlung, die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung und ohne äußere Wärmezufuhr, wie bei der Diffusion in ein anderes Gas oder ein Vakuum u. dgl. m. Gelänge es, für einen einzigen dieser Prozesse den Nachweis zu führen, daß er reversibel ist, daß er sich also ohne bleibende Veränderung irgend eines beteiligten Körpers vollkommen rückgängig machen läßt, so wäre man imstande, eine der wertvollsten Maschinen zu konstruieren,

die der Mensch besitzen könnte, nämlich eine periodisch wirksame Maschine, die weiter nichts bewirkt als die Leistung einer Arbeit, z. B. das Heben einer Last, und die gleichzeitige Abkühlung eines Wärmereservoirs. Denn da uns Wärme in unbegrenzter Menge zur Verfügung steht, so könnten wir mit Hilfe einer solchen Maschine ins Unbegrenzte Arbeit ohne anderweitigen Energieverbrauch, also kostenlos leisten. Wir sagten, die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr sei irreversibel. Nehmen wir für einen Augenblick an, dieser Prozeß sei umkehrbar, wir seien also im Besitze eines Verfahrens, das uns gestattet, das Volum eines Gases zu verkleinern, ohne daß irgendwo bleibende Veränderungen übrig bleiben, so brauchten wir ja nur das Gas sich unter Arbeitsleistung und Wärmezufuhr ausdehnen zu lassen, dann mit Hilfe der vorausgesetzten Methode das Volum des Gases ohne Arbeitsleistung wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurückzubringen und dieses Spiel beliebig oft wiederholen zu lassen; wir könnten dann mit Hilfe der unbegrenzten Wärmevorräte, die unsere Flüsse und das Meer beherbergen, unbegrenzte Arbeitsmengen gewinnen. Wir wären im Besitze einer Maschine, die dem Perpetuum mobile an Wert nicht nachstünde. Ja, es wäre das eigentlich ein Perpetuum mobile, das aber dem Energieprinzip nicht widerspricht, das man daher passend mit Ostwald ein Perpetuum mobile zweiter Art nennen kann. Eine solche Maschine ist bisher nicht konstruiert worden und das Fehlschlagen der vielen darauf gerichteten Bemühungen läßt uns mit Gewißheit behaupten, daß es nicht möglich ist, eine solche Maschine zu bauen. Wir stellen es also als einen Erfahrungssatz auf:

> Es ist unmöglich, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren

und wir begründen auf diesem Erfahrungssatz den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, gleichwie die Unmöglichkeit der Konstruktion eines Perpetuum mobile erster Art uns zu dem Gesetz von der Konstanz der Energie führte.

Es ist das ein Punkt von prinzipieller Bedeutung, daß die beiden Hauptsätze reine Erfahrungssätze sind; gelingt es, ein Perpetuum mobile zweiter oder erster Art zu konstruieren, so fällt der ganze Bau der Theorie in sich zusammen.

Nehmen wir nun an, wir führten einem Molekulargewicht eines Gases die unendlich kleine, in Erg gemessene Wärmemenge Q zu, so ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$Q = dU + p\,dV = c_v\,dT + p\,dV$$

Für das Gas gilt das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz, demzufolge

$$pV = RT$$

ist, wo R eine allen Gasen gemeinschaftliche Konstante bezeichnet. Es wird demnach

$$p = \frac{RT}{V}$$

und

$$Q = c_v\,dT + RT\,\frac{dV}{V}$$

oder

$$\frac{Q}{T} = c_v\,\frac{dT}{T} + R\,\frac{dV}{V}$$

Wie man sieht, ist $\frac{1}{T}$ der integrierende Faktor unserer Energiegleichung.

Das Gas befinde sich in einer Hülle, die für Wärme vollkommen undurchlässig ist, so daß es während der Ausdehnung Wärme weder nach außen hin abgeben, noch von außen her aufnehmen kann. Dann ist

$$Q = o$$

und wir erhalten durch Integration:

$$c_v \lg T + R \lg V = \text{const.}$$

Setzen wir nun mit Clausius, dem die Wissenschaft die genaue Formulierung des uns augenblicklich beschäftigenden Naturgesetzes verdankt:

$$s = c_v \lg T + R \lg V + \text{const.}$$

und nennen wir s die Entropie eines Molekulargewichtes unseres Gases, so ist zu folgern, daß für die spezielle von uns betrachtete Zustandsänderung die Entropie konstant bleibt. Es ist also für diesen sogenannten adiabatischen Prozeß:

$$ds = \frac{Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = o.$$

Diese adiabatische Ausdehnung eines Gases ist nun aber vollkommen reversibel; wir können mittels eines ohne Reibung beweglichen Stempels durch das sich ausdehnende Gas ein Gewicht heben lassen. Lassen wir dieses Gewicht wieder sinken, so wird das Gas adiabatisch komprimiert, und so wie der Stempel seinen ursprünglichen Stand wieder erreicht hat, das Gas also wieder sein ursprüngliches Volum einnimmt, muß es kraft der Gleichung

$$c_v \lg T + R \lg V = \text{const.}$$

auch wieder seine ursprüngliche Temperatur erreicht haben. Es ist dann also alles auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt, wir haben durch Aufwendung der Arbeit, die bei der adiabatischen Ausdehnung gewonnen wurde, den Vorgang vollkommen rückgängig gemacht. Bei diesem reversiblen Prozeß bleibt also die Entropie konstant.

Führen wir dem Gase während seiner Ausdehnung so viel Wärme zu, daß seine Temperatur konstant bleibt, so daß das Gas, wie man zu sagen pflegt, eine isotherme Ausdehnung durchmacht, so bleibt die Entropie nicht konstant. Denn es ist allgemein:

$$ds = \frac{Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

wir erhalten also für eine isotherme Ausdehnung ($dT = o$)

$$ds = R \frac{dV}{V} > o, \text{ da ja } dV > o$$

ist. Bei der isothermen Ausdehnung wächst also die Entropie. Diese isotherme Ausdehnung ist aber im Gegensatz zu der adiabatischen Ausdehnung nicht umkehrbar, denn könnten wir dieselbe rückgängig machen, ohne daß bleibende Veränderungen übrig bleiben, so könnten wir auch ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren.

Die bisherigen Betrachtungen setzen uns nun in den Stand, das berühmte zuerst von Sadi Carnot[1]) und später von Clausius[2]) behandelte Problem zu lösen, durch dessen Lösung Clausius zu der ersten scharfen Formulierung des zweiten Hauptsatzes geführt wurde.

Ein beliebiger Naturkörper, über dessen Aggregatzustand wir gar keine Voraussetzung machen, werde zunächst bei der absoluten Temperatur T_1 isotherm

[1]) Über die bewegende Kraft des Feuers, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 37.

[2]) Mechanische Wärmetheorie I, p. 72ff.

ausgedehnt. Die dabei aus einem unendlich großen Wärmereservoir von der Temperatur T_1 aufgenommene Wärmemenge betrage Q_1. Nach der Ausdehnung bis zu einem bestimmten Volum trennen wir die Substanz von dem Wärmereservoir und bringen sie in eine für die Wärme undurchlässige Hülle, in welcher wir sie adiabatisch weiter ausdehnen, bis ihre Temperatur auf $T_2 < T_1$ gesunken ist. Nunmehr nehmen wir die Substanz wieder aus der Hülle heraus und komprimieren sie isotherm, wobei offenbar für ein unendlich großes kälteres Wärmereservoir von der Temperatur T_2 gesorgt werden muß, das die Kompressionswärme Q_2 aufnimmt. Endlich bringen wir die Substanz wieder in die für Wärme undurchlässige Hülle und komprimieren sie adiabatisch, bis sie ihr ursprüngliches Volum und ihre ursprüngliche Temperatur wieder erreicht hat. Bei diesem Kreisprozeß dehnt sich der als Wärmeüberträger benützte Naturkörper bei höheren Drucken aus als die später bei den Kompressionen auf ihn ausgeübten Drucke betragen; der Körper leistet also mehr Arbeit bei den Dilatationen als er bei den Kompressionen Arbeit erleidet: es wird bei dem Prozeß Arbeit gewonnen.

Carnot meinte, bei den beiden adiabatischen Prozessen, während welcher weder Wärme von außen her aufgenommen noch nach außen hin abgegeben wird, bliebe die in dem arbeitenden Naturkörper enthaltene Wärmemenge konstant. Nach ihm wäre die von dem Wärmereservoir aufgenommene Wärmemenge ebenso groß wie die an den Refrigerator abgegebene Wärmemenge, die ganze Arbeitsleistung käme also dadurch zustande, daß dasselbe Wärmequantum von höherer Temperatur auf eine niederere Temperatur sinkt, also gewissermaßen eine Einbuße an Spannkraft erleidet. Das ist offenbar nicht richtig, denn es wird bei den beiden adiabatischen Prozessen Wärme in Arbeit verwandelt, beziehlich Arbeit in Wärme. Der arbeitende Wärmeüberträger nimmt von dem Wärmereservoir mehr Wärme auf, als er an den Refrigerator abgibt, und die Differenz dieser beiden Wärmemengen gibt das Wärmeäquivalent der gewonnenen Arbeit. Nicht die Wärmemengen, sondern eine andere Funktion des Druckes und des Volumens, eben die von Clausius sogenannte Entropie:

$$s = f\,(p, v)$$

bleibt bei den beiden adiabatischen Prozessen konstant, und zwar läßt sich, wie wir gesehen haben, diese Funktion für Gase unmittelbar angeben. Es ist:

$$s = c_v \lg T + R \lg v + \text{const.}$$

Aus dieser Gleichung könnte man mit Hilfe der Zustandsgleichung:

$$p\,v = R\,T$$

die Temperatur eliminieren, so daß die Entropie als Funktion des Druckes und des Volumens dargestellt wäre.

Es läßt sich nun durch eine außerordentlich einfache Überlegung die gesamte bei dem Carnotschen Prozeß gewonnene Arbeitsleistung angeben. Längs der der höheren Temperatur T_1 entsprechenden Isotherme wächst die Entropie von s_0 auf s_1, die Arbeitsleistung beträgt also:

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T_1} \partial s,$$

längs der ersten Adiabate sinkt bei der konstanten Entropie s_1 die Temperatur von T_1 auf T_2, das entspricht der Arbeitsleistung:

$$-\,p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s_1} \partial T,$$

längs der nun folgenden Isotherme sinkt die Entropie von s_1 auf s_0, das entspricht der Arbeitsleistung:

$$-p\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T_2}\partial s$$

und endlich längs der zweiten Adiabate steigt die Temperatur von T_2 auf T_1, es wird also die Arbeit geleistet:

$$+p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s_0}\partial T$$

da die Entropie den konstanten Wert s_0 beibehält. Wir erhalten demnach für die gesamte Arbeitsleistung:

$$\partial A=\left[p\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T_1}-p\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{T_2}\right]\partial s-\left[p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s_1}-p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s_0}\right]\partial T$$

wofür wir schreiben können:

$$\partial A=\left[\frac{\partial .}{\partial T}\left(p\,\frac{\partial v}{\partial s}\right)-\frac{\partial .}{\partial s}\left(p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right]\partial s\,\partial T$$

Die Klammergröße ist eine Funktion der für den Zustand des arbeitenden Wärmeüberträgers charakteristischen Variabeln T und s; bezeichnen wir dieselbe mit F, so erhalten wir:

$$\partial A=F\,\partial s\,\partial T$$

Es muß ferner

$$\partial s=h\,Q$$

sein, wo h den integrierenden Faktor für die die Entropie definierende Gleichung ist. Setzen wir diesen Wert ein und substituieren wir für die Arbeitsleistung ∂A ihr Wärmeäquivalent $Q_1 - Q_2$, so erhalten wir:

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=F\,(T,s)\,\partial T$$

Es ergibt sich also das wichtige Resultat, daß die durch Carnots thermodynamische Maschine zu gewinnende Arbeit der Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmereservoir und dem Refrigerator direkt proportional ist, und zwar ist der Proportionalitätsfaktor für den von dieser Maschine durchgemachten reversiblen Prozeß eine Zustandsfunktion des arbeitenden Wärmeüberträgers.

Nun läßt sich aber durch eine bereits von Carnot angestellte Überlegung zeigen, daß dieser Proportionalitätsfaktor für sämtliche Naturkörper denselben Wert haben muß, daß er also keine für den jeweilig arbeitenden Wärmeüberträger charakteristische Größe enthalten kann.

Nehmen wir für einen Moment an, wir besäßen zwei thermodynamische Maschinen, von denen die eine aus derselben Wärmemenge Q_1 bei derselben Temperaturdifferenz zwischen dem Erwärmer und dem Abkühler mehr nutzbare Arbeit zu gewinnen ermöglichte als die andere. Man kann den beiden gekoppelten Prozessen, dem hinläufigen und dem rückläufigen die Ausdehnung geben, daß bei dem letzteren dem Erwärmer wieder genau dieselbe Wärmemenge zugeführt wird, die ihm bei dem ersten Prozeß entzogen wurde. Die Maschine, die mehr Arbeit liefert, möge den hinläufigen Prozeß vermitteln. Dann gewinnen wir aus der Wärmemenge Q_1 mehr Arbeit, als bei dem rückläufigen Prozeß Arbeit in Wärme verwandelt wird. Das sich daraus ergebende Wärmedefizit müßte durch eine gesteigerte Wärmeentnahme aus dem Kühler gedeckt werden, wir hätten dann also eine Wärmeübertragung von dem kälteren Körper auf den wärmeren ausgeführt und außerdem ein endliches Quantum nutzbarer Arbeit rein gewonnen. Wir könnten dann also unbegrenzte Arbeits-

quanta durch Wärmeübertragung von einem kälteren auf einen wärmeren Körper gewinnen. Die Erfahrung lehrt aber, daß bei dem Gewinn von Arbeit Wärme stets von wärmeren zu kälteren, aber nie von kälteren zu wärmeren Körpern übergeht.

Wir könnten ferner annehmen, beide Maschinen lieferten zwar bei derselben Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmer und dem Kühler dasselbe Arbeitsquantum, die erste Maschine entziehe aber zur Hervorbringung dieser Arbeitsmenge dem Wärmer eine geringere Wärmemenge, als die zweite beim rückläufigen Prozeß ihm zuführt. Durch Koppelung dieser beiden Maschinen könnten wir dann ohne Arbeitsleistung unbegrenzte Wärmemengen, die wieder zum Teil in nutzbare Arbeit verwandelt werden können, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übertragen. Aber auch das widerspräche jeder Erfahrung, denn die Wärme ist ohne Arbeitsleistung nur von wärmeren auf kältere Körper, aber nie in der umgekehrten Richtung übertragbar.

Wir werden also zu dem unausweichlichen Schluß gedrängt, daß die in der Gleichung:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = F \mathfrak{F} T$$

auftretende Funktion F für sämtliche Naturkörper denselben Wert haben muß. Haben wir den Wert dieser Funktion also für einen Naturkörper gefunden, so haben wir sie für alle gefunden.

Nun bietet es nicht die geringste Schwierigkeit, für Gase den Wert dieser Funktion zu berechnen. Angenommen, das Anfangsvolum des Gases betrage v_1 und es werde bei der isothermen Ausdehnung bei der konstanten Temperatur T_1 bis zu dem Volum v_2 ausgedehnt, so ergeben die früheren Gleichungen (S. 103) für die bei dieser Ausdehnung aufgenommene Wärmemenge:

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \lg \frac{v_2}{v_1}$$

Bei der ersten adiabatischen Ausdehnung werde das Gas bis zu dem Volum v_3 ausgedehnt; da die Temperatur bei dieser Ausdehnung auf T_2 sinkt, so erhalten wir:

$$c_v \lg \frac{T_2}{T_1} + R \lg \frac{v_3}{v_2} = \text{const.}$$

Bei der nun folgenden isothermen Kompression werde das Gas auf das Volum v_4 zusammengedrückt, wobei die Wärmemenge Q_2 abgegeben wird; es ist dann:

$$-\frac{Q_2}{T_2} = R \lg \frac{v_4}{v_3}$$

während für die letzte adiabatische Kompression die Gleichung besteht:

$$c_v \lg \frac{T_1}{T_2} + R \lg \frac{v_1}{v_4} = \text{const.}$$

Durch Addition der beiden für die Isothermen gültigen Gleichungen erhalten wir:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = R \lg \frac{v_2\, v_4}{v_1\, v_3}$$

während gemäß den beiden für die Adiabaten gültigen Gleichungen

$$R \lg \frac{v_2\, v_4}{v_1\, v_3} = 0$$

ist. Es kommt demnach:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

und:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

d. h. die Carnotsche Funktion F ist für sämtliche Naturkörper gleich dem reziproken Wert der absoluten Temperatur. Für alle Änderungen von Druck und Temperatur ist also die Entropie gegeben durch den Quotienten aus der aufgenommenen Wärmemenge dividiert durch die absolute Temperatur, bei welcher die Wärmeaufnahme stattfand.

Der Carnotsche Prozeß ist ein reversibler. Der arbeitende Wärmeüberträger ist nach Ablauf desselben wieder vollständig in seinen Anfangszustand zurückgekehrt, er kann demnach auch keinerlei Änderung seiner Entropie erlitten haben. Anders verhält es sich mit den beiden Wärmereservoiren, von denen das eine die Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur T_1 abgegeben hat, während das andere bei der Temperatur T_2 die Wärmemenge Q_2 aufgenommen hat. Es beträgt also die Gesamtänderung der Entropie bei dem Carnotschen Prozeß:

$$ds = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

da

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

nach den soeben abgeleiteten Gleichungen ist. Da sich, wie Clausius gezeigt hat, jeder reversible Prozeß in ein System elementarer Carnotscher Prozesse auflösen läßt, so können wir das ganz allgemein giltige Gesetz aussprechen:

Bei allen reversibolen Naturprozessen bleibt die Entropie konstant.

Wie verhält sich nun aber die Entropie bei nichtreversiblen Prozessen? Für einen nicht umkehrbaren Prozeß, nämlich die isotherme Ausdehnung eines Gases, haben wir bereits gefunden, daß die Entropie dabei wächst. Es fragt sich nun, ob auch dieser Satz allgemein gültig ist. Es läßt sich in der Tat durch eine von Planck herrührende Betrachtung die allgemeine Gültigkeit des Satzes vom Wachsen der Entropie bei allen irreversiblen Prozessen erweisen.

Wir legen dieser Betrachtung wieder den bereits benützten Erfahrungssatz zugrunde, daß es unmöglich ist, durch ein System von Kreisprozessen, bei denen nur zwei Wärmereservoire zur Verfügung stehen, aus dem von tieferer Temperatur Arbeit zu gewinnen. Als Grenzfall kann man ein höher temperiertes Wärmereservoir betrachten, das überhaupt keine Änderung seines Wärmeinhaltes erleidet, wenn nämlich die dem hinläufigen Prozeß entsprechende Wärmeentnahme durch die Wärmeabgabe durch den rückläufigen Prozeß immer gerade kompensiert wird; man kann daher mit Lord Kelvin dem obigen Erfahrungssatze die Form geben:

Es ist unmöglich, durch ein System von Kreisprozessen aus nur einem Wärmereservoir Arbeit zu gewinnen.

Wir denken uns die Werte des Druckes und des Volumens auf zwei rechtwinklich aufeinander stehenden Koordinatenachsen abgetragen. In diesem Druck-Volumfeld denken wir uns zwei Adiabaten I und II gezeichnet, die den konstanten Entropiewerten S_1 und S_2 entsprechen, und zwar möge

$$S_1 < S_2$$

sein. Diese beiden Adiabaten werden geschnitten von einer Kurve konstanter Energie U in den Punkten a und b und von einer Kurve konstanter Temperatur T_1 in den Punkten a und c. Die Kurve konstanter Energie ist dann nach dem ersten Hauptsatze charakterisiert durch die Gleichung

$$Q - \delta A = o$$

wo δA die von dem betreffenden Naturkörper geleistete, also gewonnene Arbeit darstellt. Wir nehmen nun an, irgend ein Naturkörper mache folgenden Kreisprozeß durch. Er mache zunächst den nicht umkehrbaren Prozeß von b nach a

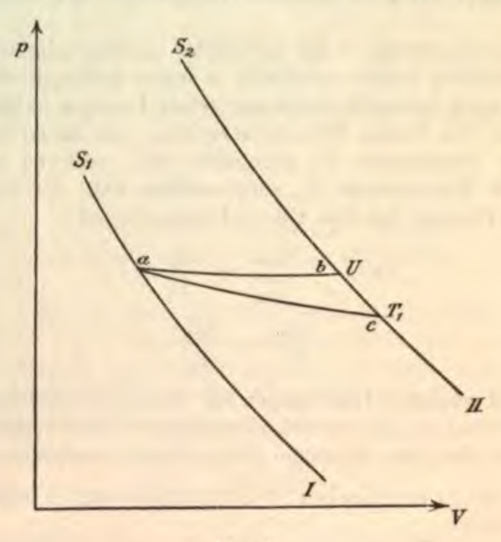


Fig. 4.

durch, dann bewege er sich unendlich langsam, also reversibel auf der Isotherme von a nach c, und schließlich auf der Adiabate II, also ebenfalls reversibel von c nach b. Da der Körper einen Kreisprozeß durchmacht, so kann er während desselben keinerlei Änderung seines Energieinhaltes erleiden, wir erhalten demnach:

$$Q_{ba} - A_{ba} + Q_{ac} - A_{ac} + Q_{cb} - A_{cb} = o$$

Nun ist aber

$$Q_{ba} - A_{ba} = o \text{ und } Q_{cb} = o$$

da sie einer Kurve konstanter Energie, beziehlich einer Adiabate entsprechen, es bleibt sonach die Gleichung übrig:

$$Q_{ac} - A_{ac} - A_{cb} = o$$

Es ist

$$Q_{ac} = \int_a^c T\, ds > o$$

da nach der Definition $S_1 < S_2$ ist, der Körper also längs der Isotherme auf dem Wege von a nach c Wärme aufnimmt. Sonach erhalten wir:

$$A_{ac} + A_{cb} > 0$$

d. h. wir hätten bei diesem Kreisprozeß Arbeit gewonnen, und zwar unter Benützung nur eines Wärmereservoires. Das ist aber nach dem Satze von Lord Kelvin un-

möglich, der Naturkörper kann sich also unmöglich bei einem irreversiblen Prozesse von Punkten höherer Entropiewerte zu solchen niedererer Entropiewerte bewegen, d. h. die Entropie kann bei nicht umkehrbaren Prozessen konstant bleiben oder wachsen, aber niemals abnehmen.

Wir können sonach auf Grund unserer bisherigen Betrachtungen das Gesetz aussprechen:

> Wenn ein beliebiges Massensystem einen irgendwie beschaffenen, chemischen oder physikalischen Prozeß durchmacht, so kann seine Entropie nur konstant bleiben oder wachsen, aber niemals abnehmen. Die Entropie wird konstant bleiben, wenn der Prozeß reversibel ist, sie wird aber wachsen, wenn der Prozeß irreversibel ist.

Für alle Änderungen des Druckes und der Temperatur ist die Zunahme der Entropie gleich der in Erg gemessenen Wärmemenge, die von dem Körper aufgenommen wird, dividiert durch die absolute Temperatur, bei welcher die Wärmeaufnahme stattfindet. Es ist also:

$$ds = \frac{Q}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

Betrachten wir den Druck und die Temperatur als unabhängige Variable, so ist:

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial p} dp = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT$$
$$+ \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial V}{\partial p}\right) dp$$

Es bestehen mithin für alle Änderungen des Druckes und der Temperatur die beiden wichtigen Gleichungen:

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$
$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$

Unsere bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf Naturkörper, deren Zustand durch zwei Variable: Druck und Volumen, oder Druck und Temperatur, oder Volumen und Temperatur bestimmt war. Es läßt sich aber auch für den Fall, daß der Zustand des betrachteten Naturkörpers von beliebig vielen Variablen abhängt, stets nachweisen, daß es eine Funktion sämtlicher Variablen gibt, die bei umkehrbaren Prozessen konstant bleibt, bei nicht umkehrbaren Prozessen hingegen nur wachsen und nie abnehmen kann.

Wir nehmen mit W. Voigt[1]) an, der Zustand des zu betrachtenden Massensystemes werde durch „n" Variabeln bestimmt, dann können wir die von dem Massensystem aufgenommene Wärmemenge darstellen durch die Summe:

$$Q = Q_1\,\partial\alpha + Q_2\,\partial\beta + Q_3\,\partial\gamma + \ldots\ldots$$

oder was auf dasselbe hinausläuft, wir können annehmen, das betrachtete Massensystem mache einen Kreisprozeß zwischen „n" verschiedenen Wärmereservoiren durch, deren Temperaturen:

$$T_1 < T_2 < T_3 < \ldots\ldots < T_n$$

---

[1]) Thermodynamik **I**, p. 280 ff.

sein mögen. Mit diesem Hauptprozeß koppeln wir „n — 1" Hilfsprozesse, die zwischen je zweien der „n" Wärmereservoire verlaufen mögen, und zwar mögen diese Hilfsprozesse sämtlich reversibel sein. Bei dem Hauptprozeß werden den einzelnen Wärmereservoiren die Wärmemengen

$$Q_1, Q_2, Q_3 \ldots\ldots Q_n$$

entzogen. Bei dem ersten Hilfsprozeß möge dem ersten Wärmereservoir die Wärmemenge Q_1', dem zweiten hingegen die Wärmemenge Q_2'' entzogen werden; bei dem zweiten Hilfsprozeß gebe das zweite Wärmereservoir die Wärmemenge Q_2', das dritte die Wärmemenge Q_3'' ab, und so fort. Wegen der vorausgesetzten Umkehrbarkeit der Hilfsprozesse müssen dann die „n — 1" Gleichungen erfüllt sein:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2''}{T_2} = 0$$

$$\frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3''}{T_3} = 0$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{Q_{n-1}'}{T_{n-1}} + \frac{Q_n''}{T_n} = 0$$

Die gesamten den einzelnen Wärmereservoiren entzogenen Wärmemengen betragen dann:

$$q_1 = Q_1 + Q_1'$$

$$q_2 = Q_2 + Q_2' + Q_2''$$

$$q_3 = Q_3 + Q_3' + Q_3''$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$q_n = Q_n + Q_n''$$

Wir setzen nun ferner voraus, die „n — 1" Hilfsprozesse würden so geleitet, daß die den einzelnen Wärmereservoiren entzogenen Wärmemengen für alle bis auf das erste verschwinden. Das ist vollkommen zulässig. Denn da wir 2 (n — 1) Bedingungsgleichungen haben, nämlich die n — 1 Gleichungen wegen der vorausgesetzten Umkehrbarkeit der Hilfsprozesse und die n — 1 Gleichungen:

$$q_2 = 0;\ q_3 = 0;\ \ldots\ldots\ q_n = 0$$

so können die 2 (n — 1) Größen

$$Q_h' \text{ und } Q_h''$$

vollkommen eindeutig bestimmt werden. Der ganze betrachtete Kreisprozeß liefe dann also auf eine Erzeugung von Arbeit aus Wärme oder von Wärme aus Arbeit hinaus und dabei würde nur einem Wärmereservoir, und zwar dem von tiefster Temperatur Wärme entzogen. Das ist nach dem Satze von Lord Kelvin unmöglich, es muß also:

$$q_1 \leq 0$$

sein. Wir multiplizieren die Gleichungen für q_1, q_2, q_3 etc. mit

$$\frac{1}{T_1} \text{ bez. } \frac{1}{T_2} \text{ bez. } \frac{1}{T_3} \text{ etc.}$$

und addieren. Dann erhalten wir wegen der Reversibilität der Hilfsprozesse und wegen der Gleichungen

$$q_2 = q_3 = \ldots\ldots = q_n = 0$$

$$\frac{q_1}{T_1} = \Sigma \frac{Q_h}{T_h}$$

es muß also

$$\Sigma \frac{Q_h}{T_h}$$

oder für unendlich kleine Änderungen

$$\int \frac{Q_h}{T_h} \leqq o$$

sein.

Ist der Kreisprozeß umkehrbar, so könnte das Massensystem ihn in umgekehrter Richtung durchlaufen und wir erhielten durch dieselbe Kette von Schlüssen

$$\int \frac{Q_h}{T_h} \geqq o$$

Diese beiden Gleichungen können aber unmöglich gleichzeitig bestehen, es muß also für einen umkehrbaren Kreisprozeß

$$\int \frac{Q_h}{T_h} = o$$

sein. Das ist aber nur möglich, wenn

$$\frac{Q_h}{T_h} = ds$$

ist, wenn d s das vollständige Differential einer Funktion sämtlicher, den Zustand des Massensystems bedingender Variabeln ist. Wir kommen hier also wieder auf denselben Ausdruck wie früher, und zwar gibt s in unserem Falle die Entropie, die bei allen reversibelen Prozessen konstant bleiben muß. Für alle irreversiblen Prozesse gilt hingegen die Beziehung:

$$\int \frac{Q}{T} \leqq o \text{ oder } \int ds \leqq o.$$

Wir denken uns nun, das Massensystem könne von dem Zustand a zu dem Zustand b auf zwei Wegen gebracht werden, von denen der eine reversibel, der andere aber irreversibel sei. Wir können dann einen Kreisprozeß konstruieren derart, daß das Massensystem von a nach b auf nicht umkehrbare, dagegen von b nach a auf umkehrbare Weise gebracht wird. Wird bei dem irreversiblen Prozesse keine Wärme aufgenommen, so muß nach der zuletzt aufgestellten Beziehung:

$$\int_b^a ds = s_a - s_b \leqq o \text{ oder } s_a \leqq s_b$$

sein, d. h. der Körper ist bei dem nicht umkehrbaren Prozeß von Zuständen kleinerer Entropie zu solchen größerer Entropie übergegangen: die Entropie ist bei dem irreversiblen Prozeß gewachsen.

Nimmt hingegen das Massensystem bei dem irreversiblen Prozeß Wärme auf, so muß die Beziehung bestehen:

$$\int_a^b \frac{Q_i}{T} + s_a - s_b \leqq o \text{ oder } Q_i \leqq Tds$$

es wird also bei dem irreversiblen Prozeß weniger Wärme aufgenommen als bei dem reversibelen.

Es besteht also auch für ein Massensystem, dessen Zustand von beliebig vielen Variablen abhängt, das Gesetz:

Die Entropie bleibt bei allen umkehrbaren Prozessen konstant, kann aber bei nicht umkehrbaren Prozessen nur wachsen, nie hingegen abnehmen.

In diesem Gesetz von ganz allgemeiner Gültigkeit spricht sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik aus.

Allgemeine Bedingungen für das Gleichgewicht innerhalb eines beliebigen Massensystems.

Aus den vorstehenden Betrachtungen folgt, daß sämtliche Veränderungen, mögen dieselben chemischer oder physikalischer Natur sein, dem allgemeinen Gesetz unterliegen, daß bei denselben die Entropie konstant bleiben muß, solange die sich abspielenden Prozesse reversibel sind; die Entropie muß dagegen wachsen, sowie es sich um irreversible Veränderungen handelt. Hat die Entropie ihr durch die jeweiligen Versuchsbedingungen normiertes Maximum erreicht, so ist der Prozeß abgelaufen, so tritt Gleichgewicht ein.

Nehmen wir an, die Entropie unseres Massensystems sei S, die des umgebenden Medium, mit welchem unser Massensystem in Wärmeaustausch steht, sei σ, so muß

$$dS + d\sigma \geqq 0$$

sein, wenn in dem gesamten System eine irreversible oder reversible Veränderung vorgeht.

Beträgt die von dem umgebenden Medium an unser Massensystem abgegebene Wärmemenge Q und ist die absolute Temperatur gleich T, so ist die Zunahme der Entropie des umgebenden Medium:

$$\partial\sigma = -\frac{Q}{T} = -\frac{dU + p\,dV}{T}$$

und wir erhalten für die Richtung des von dem Massensystem durchgemachten Prozesses die Bedingung:

$$dS - \frac{dU + p\,dV}{T} > 0$$

Nehmen wir an, unser Massensystem bestände aus chemischen Individuen von den Molekulargewichten

$$m_1, m_2, m_3 \ldots\ldots, m_n$$

und die Anzahl der von jedem dieser Körper vorhandenen Molekeln betrage:

$$n_1, n_2, n_3 \ldots\ldots, n_n$$

Sind die Größen „m“ und „n“ bekannt, so ist die chemische Zusammensetzung des Systems gegeben; so lange es sich um Substanzen konstanter Zusammensetzung handelt, sind dann die Temperatur T, der Druck p und die Größen „n“ die unabhängigen Variablen, so daß unsere obige Ungleichung durch Ausführung der Differentiationen die Gestalt annimmt:

$$dT\left(\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial V}{\partial T}}{T}\right) + dp\left(\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial V}{\partial p}}{T}\right)$$

$$+ dn_1\left(\frac{\partial S}{\partial n_1} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1} + p\frac{\partial V}{\partial n_1}}{T}\right) + dn_2\left(\frac{dS}{\partial n_2} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n_2} + p\frac{\partial V}{\partial n_2}}{T}\right) + \ldots > 0$$

Nun wissen wir aber bereits, daß für alle Änderungen des Druckes und der Temperatur:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial T}\right) \text{ und } \frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\,\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$

ist; setzen wir ferner:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

so erhalten wir die Ungleichung:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} d\,n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} d\,n_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} d\,n_3 + \ldots > 0$$

Stabiles Gleichgewicht tritt ein, wenn diese Gesamtänderung der Entropie ihr Maximum erreicht hat, wenn also:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} d\,n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} d\,n_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} d\,n_3 \ldots = 0$$

ist. Oder in Worten:

Für ein sich selbst überlassenes Massensystem, das von außen weder Wärme aufnimmt, noch nach außen hin Wärme abgibt, tritt Gleichgewicht ein, wenn seine Entropie ihr Maximum erreicht hat. Denn dann ist:

$$\partial \sigma = 0$$

und die Bedingung für das Gleichgewicht

$$dS = 0$$

Wird hingegen durch Einwirkung von außen die Temperatur und der Druck unseres Massensystems konstant gehalten, so kann stabiles Gleichgewicht nur eintreten, wenn die Funktion:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

ihr Maximum erreicht hat.

Da die Gleichgewichtsbedingung eine Nullgleichung ist, so brauchen wir nur die relativen Werte der Differentiale

$$dn_1, dn_2, \ldots\ldots, dn_n$$

zu kennen. Nehmen wir an, es bestünde die Proportion;

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 \ldots\ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 \ldots\ldots$$

so nimmt unsere Gleichgewichtsbedingung die Form an:

$$\nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \ldots\ldots = 0.$$

Die obige Bedingung für die Möglichkeit jedweden Naturvorganges bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$d\Phi = dS - \frac{dU + pdV}{T} > 0$$

läßt sich in eine für viele Fälle etwas bequemere und leichter zu deutende Form bringen. Durch Multiplikation mit T geht unsere Ungleichung über in:

$$TdS - dU - pdV > 0$$

oder

$$dU + pdV - TdS < 0$$

Oder da Druck und Temperatur konstant bleiben sollen:

$$d\,(U + pV - TS) < o$$

Die Funktion

$$\mathfrak{F}_p = U + pV - TS$$

hat nun, wie v. Helmholtz[1]) zuerst gezeigt hat, eine außerordentlich wichtige Bedeutung:

Der Zustand eines Massensystems sei bedingt durch die absolute Temperatur T, den Druck p und beliebig viele von der Temperatur und dem Druck unabhängige Parameter Π_a. Beträgt die unendlich kleine, dem System während einer beliebigen Zustandsänderung zugeführte Wärmemenge Q, so ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$Q = dU + p\,dV + \sum_a^\infty P_a\,d\Pi_a$$

oder wenn wir die Differentiationen auf der rechten Seite dieser Gleichung ausführen:

$$Q = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial p}dp + p\frac{\partial V}{\partial T}dT + p\frac{\partial V}{\partial p}dp + \sum_a^\infty \frac{\partial U}{\partial \Pi_a}d\Pi_a +$$

$$+ \sum_a^\infty p\frac{\partial V}{\partial \Pi_a}d\Pi_a + \sum_a^\infty Pa\,d\Pi_a$$

Es bezeichnet in dieser Gleichung U die gesamte innere Energie unseres Massensystems, $P_a\,d\Pi_a$ die zu erzielende, frei verwandelbare Arbeit. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lehrt des weiteren, daß, wenn das Massensystem einen umkehrbaren Prozeß durchmacht:

$$\frac{Q}{T} = dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial p}dp + \sum_a^\infty \frac{\partial S}{\partial \Pi_a}d\Pi_a$$

ein vollständiges Differential sein muß, es muß demnach:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Pi_a} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial \Pi_a} + p\frac{\partial V}{\partial \Pi_a} + P_a\right)$$

sein. Daraus ergibt sich die wichtige Beziehung:

$$P_a = T\frac{\partial S}{\partial \Pi_a} - \frac{\partial U}{\partial \Pi_a} - p\frac{\partial V}{\partial \Pi_a}$$

oder wenn wir

$$\mathfrak{F}_p = U + pV - TS$$

setzen, so erhalten wir für konstanten Druck und konstante Temperatur:

$$P_a = -\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial \Pi_a}$$

$\mathfrak{F}_p$ ist mithin die potentielle Energie der frei verwandelbaren Arbeit, es gibt den frei in Arbeit verwandelbaren Anteil der Gesamtenergie oder, um die außerordentlich glücklich gewählte Bezeichnung von v. Helmholtz zu benützen: $\mathfrak{F}_p$ gibt

---

[1]) Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Gesammelte Abhandlungen 2, 958.

die freie Energie des Massensystems bei konstantem Druck. Sind die bei der betrachteten Zustandsänderung eintretenden Volumänderungen unendlich klein, so geht $\mathfrak{F}_p$ über in:

$$\mathfrak{F}_v = U - TS + \text{const.}$$

d. h. in die freie Energie bei konstantem Volum. Wir können demnach die früher aufgestellte Gleichgewichtsbedingung in folgendem Satze aussprechen:

In einem sich selbst überlassenen Massensystem wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine beliebige Änderung, sie sei chemischer oder physikalischer Natur, nur dann möglich sein, wenn die freie Energie dabei sinkt. Das Massensystem wird den Gleichgewichtszustand erreicht haben, wenn die freie Energie das durch die obwaltenden Versuchsbedingungen normierte Minimum erreicht hat.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, daß das, was wir mit v. Helmholtz freie Energie bei konstantem Druck oder konstantem Volum genannt haben, identisch ist mit dem, was man nach Duhem[1]) das thermodynamische Potential des Massensystems zu nennen pflegt.

Wir wollen nunmehr annehmen, unser Massensystem sei eine verdünnte Auflösung von n_1, n_2, n_3 etc. Molekeln beliebiger Substanzen von konstanter Zusammensetzung in n Molekeln eines Lösungsmittels. Da die Lösung verdünnt sein soll, so muß n jedenfalls groß gegen n_1, n_2, n_3 etc. sein. Der gesamte Energieinhalt unserer Lösung sei gleich U, das Gesamtvolum V. U sowohl wie V sind offenbar Funktionen der Temperatur, des Druckes und der Größen „n", d. h. der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels sowohl als der gelösten Substanzen. Was die Abhängigkeit der beiden Größen U und V von den Größen „n" anbelangt, so können wir von allem Anfang das eine aussagen, daß U und V homogene Funktionen ersten Grades der Größen „n" sein müssen. Denn ändern sich sämtliche Größen „n" in demselben Verhältnis, so müssen sich notwendigerweise auch U und V in demselben Verhältnis ändern. Es geht daraus hervor, daß die beiden Brüche

$$\frac{U}{n} \text{ und } \frac{V}{n}$$

homogene Funktionen ersten Grades der Brüche

$$\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n} \text{ etc.}$$

sein müssen. Selbstverständlich brauchen diese beiden Funktionen nicht linear zu sein.

Entwickeln wir nun die beiden Funktionen

$$\frac{U}{n} = f\left(T, p, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n} \dots\right)$$
$$\frac{V}{n} = F\left(T, p, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n} \dots\right)$$

in zwei Reihen nach steigenden Potenzen der Argumente $\frac{n_1}{n}$ etc., so erhalten wir:

$$\frac{U}{n} = u + \frac{n_1}{n} u_1 + \frac{n_2}{n} u_2 + \frac{n_3}{n} u_3 + \dots$$
$$+ \frac{n_1^2}{n^2} u_{11} + \frac{n_2^2}{n^2} u_{22} + \frac{n_3^2}{n^2} u_{33} + \dots$$

[1]) Le potentiel thermodynamique et ses applications.

$$+ 2 \frac{n_1 n_2}{n^2} u_{12} + 2 \frac{n_1 n_3}{n^2} u_{13} + 2 \frac{n_2 n_3}{n^2} u_{23} + \ldots .$$

$$\frac{V}{n} = v + \frac{n_1}{n} v_1 + \frac{n_2}{n} v_2 + \frac{n_3}{n} v_3 \ldots .$$

$$+ \frac{n_1^2}{n^2} v_{11} + \frac{n_2^2}{n^2} v_{22} + \frac{n_3^2}{n^2} v_{33} + \ldots .$$

$$+ 2 \frac{n_1 n_2}{n^2} v_{12} + 2 \frac{n_1 n_3}{n^2} v_{13} + 2 \frac{n_2 n_3}{n^2} v_{23} + \ldots .$$

Da die Brüche:

$$\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n} \ldots .$$

für verdünnte Lösungen kleine Werte haben, so können wir die Reihenentwicklung mit dem quadratischen Gliede abbrechen.

Es muß hervorgehoben werden, daß die Größen „u" und „v" von der Temperatur und dem Drucke sowie von der chemischen Zusammensetzung der Substanzen, die die Lösung enthält, abhängen, dagegen von den Größen „n" also von der Konzentration der Lösung ganz unabhängig sind.

Die Größen

$$u, u_1, u_2 \ldots\ldots u_n$$

geben offenbar Energiegrößen, die von der Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels untereinander sowie von den Wechselwirkungen zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und den gelösten Molekeln abhängen. Die Energiegrößen

$$u_{11};\ u_{22};\ u_{33} \ldots .$$

hängen ab von den Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen gelösten Molekeln und endlich die Energiegrößen

$$u_{12};\ u_{13};\ u_{23} \ldots .$$

von den Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen gelösten Molekeln.

Analoge physikalische Bedeutung haben die Volumgrößen:

$$v;\ v_1;\ v_2;\ \ldots\ldots$$
$$v_{11};\ v_{22};\ v_{33};\ \ldots\ldots$$
$$v_{12};\ v_{13};\ v_{23};\ \ldots\ldots$$

Für sehr verdünnte Lösungen, also sehr große Werte von n und sehr kleine Werte von

$$n_1;\ n_2;\ n_3;\ \ldots\ldots$$

werden die quadratischen Brüche

$$\frac{n_1^2}{n^2}; \frac{n_2^2}{n^2}; \ldots\ldots \frac{n_1 n_2}{n^2}; \frac{n_1 n_3}{n^2}; \ldots\ldots$$

so klein sein, daß wir die Reihenentwicklung mit dem linearen Gliede abbrechen können, es wird dann also:

$$U = n u + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots .$$
$$V = n v + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots .$$

Der Energieinhalt und das Volum der verdünnten Lösung ist dann also ausschließlich durch die Wechselwirkung bedingt, welche die Molekeln des Lösungsmittels untereinander und auf die einzelnen gelösten Molekeln ausüben. Die Wechselwirkungen der gelösten Molekeln untereinander werden dann als unendlich klein ver-

nachlässigt. Alle Gesetze, die wir unter Benützung dieser linearen Ausdrücke für U und V ableiten, sind Grenzgesetze, die nur solange gelten können, als die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln in der Tat unendlich klein ist. Jede Aussage darüber, von welcher Verdünnung die Lösung sein muß, um diese vereinfachende Voraussetzung machen zu dürfen, ist a priori unmöglich, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden. Es ist ferner von prinzipieller Bedeutung, nicht aus dem Auge zu verlieren, daß die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln sowohl von ihrer eigenen chemischen Zusammensetzung als auch von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen kann. Was also für eine Gattung von Molekeln, z. B. die Zuckermolekeln, gilt, gilt nicht notwendig für alle Gattungen von Molekeln; was für ein Lösungsmittel, z. B. das Wasser, gilt, ist darum noch nicht für alle Lösungsmittel erwiesen.

Die beiden linearen Gleichungen

$$U = \Sigma n u \text{ und } V = \Sigma n v$$

haben eine leicht angebbare physikalische Bedeutung: die Lösung muß so verdünnt sein, daß eine weitere Verdünnung, bei welcher die Größen n_1, n_2, n_3 etc. ungeändert bleiben, keine Wärmetönung und keine abnorme Volumänderung bedingt.

Für alle Änderungen der Temperatur und des Druckes beträgt die Änderung der Entropie unserer Lösung:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

$$= n\frac{du + p\,dv}{T} + n_1\frac{du_1 + p\,dv_1}{T} + n_2\frac{du_2 + p\,dv_2}{T} + \ldots$$

Es muß demnach, da, wie bereits hervorgehoben wurde, die Größen u und v von den Größen n vollständig unabhängig sind, Funktionen der Temperatur und des Druckes geben, die den Gleichungen genügen

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T},\ ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{T},\ ds_2 = \frac{du_2 + p\,dv_2}{T}$$

so daß unsere obige Formel für die Entropie der Lösung in die Form übergeht:

$$S = n\,(s + N) + n_1\,(s_1 + N_1) + n_2\,(s_2 + N_2) + \text{—}$$

Die Größen N sind Integrationskonstanten der Differentialgleichungen

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}$$

dieselben müssen daher von dem Druck und der Temperatur unabhängig sein, müssen aber jedenfalls von den Größen „n" abhängen. Gelingt es also, für einen Wert des Druckes und der Temperatur diese Integrationskonstanten zu bestimmen, so sind sie damit allgemein bestimmt. Nehmen wir an, wir steigerten bei unveränderten Werten „n" die Temperatur und erniedrigten den Druck derart, daß das ganze System, sowohl das Lösungsmittel als die gelösten Substanzen in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehen. Ob diese Veränderung faktisch ausgeführt werden kann oder nicht, ist für die Rechnung ohne jeden Belang; theoretisch ist sie jedenfalls denkbar. Das Problem läuft also darauf hinaus, die Entropie für ein Gemenge vollkommener Gase zu bestimmen.

Für unser Gasgemenge gilt wieder die Beziehung

$$U = nu + n_1u_1 + n_2u_2 + \text{—}$$

Betragen die Partialdrucke der einzelnen Bestandteile unseres Gasgemenges

$$\pi, \pi_1, \pi_2, \pi_3 —$$

so gilt für jeden Bestandteil unseres Gasgemenges das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz:

$$\pi v = RT; \pi_1 v_1 = RT; \pi_2 v_2 = RT \text{ etc.}$$

wo R eine Konstante bezeichnet, die für sämtliche Gase denselben Wert hat.

Der Wert dieser für unsere späteren Betrachtungen außerordentlich wichtigen Konstante läßt sich auf die folgende Weise berechnen.

Unter dem Druck einer Atmosphäre und bei der Temperatur des schmelzenden Eises wiegt nach den Bestimmungen von Morley[1]) ein Kubikzentimeter Sauerstoff

$$0{\cdot}00142900\ g$$

Es beträgt also das Molekularvolum des Sauerstoffes, dessen Atomgewicht gleich 16 zu setzen ist:

$$v_0 = \frac{32}{0{\cdot}00142900}\ cm^3$$

Nun ist aber

$$p_0 v_0 = RT \text{ oder } R = \frac{p_0 v_0}{T}$$

Für T haben wir 273, für v_0 den obigen Wert, für p_0 endlich den in Dynen ausgedrückten Druck einer Atmosphäre zu setzen. Derselbe ist gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 *cm* Höhe und 1 cm^2 Querschnitt bei 0^0 C an einem Ort mittlerer geographischer Breite. Das Volum der Quecksilbersäule beträgt 76 cm^3, ihr Gewicht daher

$$76 \times 13{\cdot}596\ g$$

Nun ist das Gewicht eines Gramm, wie wir gesehen haben, gleich 981 Dynen, es ergibt sich mithin:

$$1 \text{ Atm.} = 76 \times 13.596 \times 981 = 1013650 \text{ Dynen}$$

und

$$R = \frac{32 \times 1013650}{273 \times 0{\cdot}00142900} = 831{\cdot}46 \times 10^5$$

Dieser Wert der Gaskonstante R ist nicht vollkommen exakt, denn wir haben bei seiner Berechnung gemäß dem Gesetz:

$$R = \frac{p_0 v_0}{T}$$

die Voraussetzung gemacht, daß der Sauerstoff unter dem Druck einer Atmosphäre sich wie ein ideales Gas verhält, was erfahrungsmäßig nicht vollkommen genau zutrifft. Wohl aber wissen wir, daß die realen Gase sich in ihrem Verhalten dem der idealen Gase um so mehr nähern, unter je geringerem Druck sie stehen. Es läßt sich nun aus der Kompressibilität eines realen Gases sowie unter Zuhilfenahme des van der Waalsschen Gesetzes der übereinstimmenden Zustände das einem bestimmten Druck entsprechende Volum berechnen, das das Gas als ideales Gas einnehmen würde. D. Berthelot[2]) hat diese Rechnung für einige Gase durchgeführt und als Gesamtresultat dieser wertvollen Untersuchung hat sich für unsere Konstante der Wert

$$R = 831{\cdot}55 \times 10^5$$

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **20**, 270 (1896).
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie **10**, 621 (1904).

ergeben. Wir werden bei allen späteren Rechnungen

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5$$

setzen.

Wir kehren zu der Betrachtung unseres Gasgemenges zurück. Da:

$$v = \frac{V}{n},\ v_1 = \frac{V}{n_1},\ v_2 = \frac{V}{n_2} \text{ etc.}$$

ist, wenn wir das Gesamtvolum unseres Gasgemenges mit V bezeichnen, so gehen die früheren Gleichungen über in:

$$\pi\ V = n\ RT$$
$$\pi_1\ V = n_1\ RT$$
$$\pi_2\ V = n_2\ RT$$
$$\text{etc.}$$

und durch Summation aller dieser Gleichungen erhalten wir, da die Summe der Partialdrucke gleich dem Gesamtdruck p des Gasgemenges ist:

$$p\,V = (n + n_1 + n_2 + -)\ RT$$

oder

$$V = (n + n_1 + n_2 + -)\ \frac{RT}{p}$$

Für den Energieinhalt je einer Molekel der verschiedenen Gase gilt, wie wir früher gesehen haben, die Beziehung:

$$d\,u = c\,d\,T,\ d\,u_1 = c_1\,d\,T,\ d\,u_2 = c_2\,d\,T \ldots.$$

wenn c; c_1; c_2 etc. die Molekularwärmen der betreffenden Gase bei konstantem Volum bezeichnen. Durch Integration liefern diese Gleichungen die Ausdrücke;

$$u = c\,T + h;\ u_1 = c_1\,T + h_1;\ u_2 = c_2\,T + h_2 \text{ etc.}$$

wo h, h_1, h_2 etc. Integrationskonstanten bezeichnen.

Für jede Änderung des Druckes und der Temperatur beträgt für jede einzelne Gasmolekel die Änderung der Entropie

$$ds = \frac{du + \pi\,d\,v}{T} = \frac{c\,dT}{T} + \frac{\pi\,d\,v}{T}$$

oder da:

$$\pi v = RT,\ \text{also}\ \frac{\pi}{T} = \frac{R}{v}$$

ist, erhalten wir:

$$ds = c\,\frac{dT}{T} + R\,\frac{dv}{v}$$

woraus durch Integration sich ergibt:

$$s = c \lg T + R \lg v + k$$

wo k wieder eine Integrationskonstante bezeichnet. Nun ist aber:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{(n + n_1 + n_2 + n_3 + -)\ RT}{np}$$

so daß wir erhalten:

$$s = (c + R) \lg T + R \lg R - R \lg p - R \lg \frac{n}{n + n_1 + n_2 + -}$$

Der Bruch

$$\frac{n}{\Sigma n} = C$$

gibt offenbar nichts anderes als die Anzahl der von dem betreffenden Gas vorhandenen Molekeln dividiert durch die Summe der Anzahl der überhaupt vorhandenen Molekeln, d. h. die molekulare Konzentration des betreffenden Gases. Wir erhalten demnach, wenn wir die Summe der beiden Konstanten

$$k + R \lg R = K$$

setzen, für die Entropie einer Molekel des betreffenden Gases:

$$s = (c + R) \lg T - R \lg p - R \lg C + K.$$

Da nun endlich nach einem von **Gibbs** und **Planck**[1]) bewiesenen Satze die Entropie des Gasgemenges gegeben ist durch den Ausdruck:

$$S = n s + n_1 s_1 + n_2 s_2 + n_3 s_3 + -$$

so erhalten wir nach Einsetzen der Werte von s, s_1, s_2, s_3 etc.:

$$\begin{aligned} S = n\ & [(c + R) \lg T - R \lg p - R \lg C + K] \\ + n_1\ & [(c_1 + R) \lg T - R \lg p - R \lg C_1 + K_1] \\ + n_2\ & [(c_2 + R) \lg T - R \lg p - R \lg C_2 + K_2] \\ + \text{etc.} & \end{aligned}$$

Dieselbe Formel muß für unsere in den Gaszustand übergeführte Lösung gelten, und zwar müssen die von dem Druck und der Temperatur unabhängigen Glieder den Integrationskonstanten N gleich sein. Wir erhalten demnach:

$$N = K - R \lg C;\ N_1 = K_1 - R \lg C_1;\ N_2 = K_2 - R \lg C_2$$

und für die Entropie unserer verdünnten Lösung ergibt sich:

$$S = n (s + K - R \lg C) + n_1 (s_1 + K_1 - R \lg C_1) + n_2 (s_2 + K_2 - R \lg C_2) + \text{etc.}$$

Nunmehr können wir auch die Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

für unsere verdünnte Lösung berechnen. Durch Einsetzen der Werte für S, U und ergibt sich:

$$\Phi = n \left(s - \frac{u + pv}{T} + K - R \lg C\right) + n_1 \left(s_1 - \frac{u_1 + p v_1}{T} + \right.$$
$$\left. + K_1 - R \lg C_1\right) + n_2 \left(s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T} + K_2 - R \lg C_2\right) + -$$

Fassen wir die nur von dem Druck und der Temperatur abhängigen Gl zusammen, indem wir setzen:

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T} + K$$

$$\varphi_1 = s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T} + K_1$$

$$\varphi_2 = s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T} + K_2$$

etc.

so ergibt sich endlich:

$$\Phi = n(\varphi - R \lg C) + n_1(\varphi_1 - R \lg C_1) + n_2(\varphi_2 - R \lg C_2) + -$$

wo die Größen

$$C = \frac{n}{\Sigma n};\ C_1 = \frac{n_1}{\Sigma n};\ C_2 = \frac{n_2}{\Sigma n} \cdots\cdots$$

die molekularen Konzentrationen der einzelnen Bestandteile unserer verdünnten Lösung bezeichnen.

Berücksichtigen wir die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln, so erhalten wir durch ganz analoge Betrachtungen,[1]) die hier nicht weiter auseinandergesetzt zu werden brauchen, für die Entropie unserer verdünnten Lösung den Ausdruck:

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + n_3(s_3 + N_3) + \ldots$$
$$+ \frac{n_1^2}{n}(s_{11} + N_{11}) + \frac{n_2^2}{n}(s_{22} + N_{22}) + \ldots$$
$$+ 2\frac{n_1 n_2}{n}(s_{12} + N_{12}) + 2\frac{n_1 n_3}{n}(s_{13} + N_{13}) + 2\frac{n_2 n_3}{n}(s_{23} + N_{23}) + \ldots$$

Wenn wir nunmehr wieder die Lösung, bei unveränderten Werten von „n", vergasen, so wird

$$s_{11} + N_{11} = s_{22} + N_{22} = s_{33} + N_{33} = s_{12} + N_{12} = s_{23} + N_{23} = \ldots 0$$

da in einem Gemenge idealer Gase die einzelnen Gasmolekeln keinerlei Wechselwirkung auf einander ausüben können. Es geht daraus hervor, daß die Größen

$$N_{11};\ N_{22};\ N_{33} \ldots N_{12};\ N_{13};\ N_{23} \ldots$$

Konstanten sind.

Wir erhalten ferner wieder:

$$N = K - R \lg C$$
$$N_1 = K_1 - R \lg C_1$$
$$N_2 = K_2 - R \lg C_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

so daß die für das Gleichgewicht charakteristische Funktion Φ den Wert erhält:

$$\Phi = n(\varphi - R \lg C) + n_1(\varphi_1 - R \lg C_1) + n_2(\varphi_2 - R \lg C_2) + \ldots$$
$$+ \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^2}{n}\varphi_{22} + \frac{n_3^2}{n}\varphi_{33} + \ldots$$
$$+ 2\frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12} + 2\frac{n_1 n_3}{n}\varphi_{13} + 2\frac{n_2 n_3}{n}\varphi_{23} + \ldots$$

Die Größen

$$\varphi_{11};\ \varphi_{22};\ \varphi_{33};\ \cdots\ \varphi_{12};\ \varphi_{23};\ \varphi_{13}$$

sind von den Größen „n" vollkommen unabhängige Funktionen des Druckes und der Temperatur; sie hängen außerdem ab sowohl von der chemischen Zusammensetzung der Massenteilchen, deren Wechselwirkung sie bestimmen, als auch von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels, in welchem sich die besagten Teilchen befinden.

Um die Bedingung für das stabile Gleichgewicht zu erhalten, haben wir die Funktion Φ partiell nach den Größen „n" zu differentiieren.

---

[1]) Jahn, Zeitschr. für physik. Chemie 37, 490 (1901).

Wir erhalten durch Differentiation der einfacheren, nur lineare Größen enthaltenden Funktion Φ:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - R \lg C - n R \frac{\partial \lg C}{d n} - n_1 R \frac{\partial \lg C_1}{\partial n} - n_2 R \frac{\partial \lg C_2}{\partial n} \cdots$$

$$= \varphi - R \lg C - R \left(\frac{n}{C} \frac{\partial C}{\partial n} + \frac{n_1}{C_1} \frac{\partial C_1}{\partial n} + \frac{n_2}{C_2} \frac{\partial C_2}{\partial n} + \ldots \right)$$

Nun ist:

$$C = \frac{n}{\Sigma n} \text{ also } \frac{\partial C}{\partial n} = \frac{1}{\Sigma n} - \frac{n}{(\Sigma n)^2}$$

und

$$\frac{n}{C} \frac{\partial C}{\partial n} = 1 - \frac{n}{\Sigma n}$$

Ferner ist:

$$C_1 = \frac{n_1}{\Sigma n} \text{ also } \frac{\partial C_1}{\partial n} = - \frac{n_1}{(\Sigma n)^2} \text{ und } \frac{n_1}{C_1} \frac{\partial C_1}{\partial n} = - \frac{n_1}{\Sigma n}$$

Der Klammerausdruck wird mithin:

$$1 - \frac{n}{\Sigma n} - \frac{n_1}{\Sigma n} - \frac{n_2}{\Sigma n} \ldots = 0$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - R \lg C$$

und ebenso:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - R \lg C_1$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = \varphi_2 - R \lg C_2$$

. . . .

Die Bedingung für das stabile Gleichgewicht innerhalb einer Lösung, die so verdünnt ist, daß man die Wechselwirkung der gelösten Molekeln unter einander vernachlässigen kann, wird demnach:

$$0 = \nu (\varphi - R \lg C) + \nu_1 (\varphi_1 - R \lg C_1) + \nu_2 (\varphi_2 - R \lg C_2) + \ldots$$

oder:

$$\nu \lg C + \nu_1 \lg C_1 + \nu_2 \lg C_2 \ldots\ldots = \frac{\nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots}{R}$$

Diese fundamentale, zuerst von Planck[1]) abgeleitete Formel enthält die Lösung sämtlicher Probleme bezüglich des Gleichgewichtes in hoch verdünnten Lösungen. Da die Funktionen

$$\varphi = s - \frac{u + p v}{T} + K$$

$$\varphi_1 = s_1 - \frac{u_1 + p v_1}{T} + K_1$$

$$\varphi_2 = s_2 - \frac{u_2 + p v_2}{T} + K_2$$

etc.

notwendig endliche Werte haben müssen, so lange die Temperatur und der Druck endliche Werte haben, so muß also die rechte Seite unserer Gleichgewichtsbedingung von Null und ∞ verschieden sein, so lange Druck und Temperatur endlich sind.

[1]) Thermodynamik 210. Wiedemann, Annalen 32, 462 (1887).

Schon aus dieser Bemerkung läßt sich eine wichtige Folgerung ziehen. Bezeichnen wir, um das Gleichgewicht einer unzersetzten binären Verbindung mit ihren Zersetzungsprodukten zu finden, die Konzentration der ersteren mit C, die der letzteren mit C_1 beziehlich C_2, so muß offenbar, wenn eine Molekel der unzersetzten Verbindung in ihre beiden Teilmolekeln zerfällt:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = \nu_2 = +1$$

sein. Die Bedingung für das Gleichgewicht wird demnach:

$$\lg C_1 + \lg C_2 - \lg C = \lg \frac{C_1 C_2}{C} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi}{R}$$

Da bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die rechte Seite dieser Gleichung eine Konstante ist, so wird die Gleichgewichtsbedingung die Form annehmen:

$$\frac{C_1 C_2}{C} = k$$

k muß nun aber jedenfalls endliche Werte haben, so lange die Temperatur und der Druck endlich sind. Es folgt daraus, daß solange die unzersetzte Verbindung und ihre Zersetzungsprodukte nicht getrennte Systeme bilden, sondern in der Lösung verbleiben, C sowohl als C_1 und C_2 von Null verschieden sein müssen. Denn für $C = o$ würde $k = \infty$ und für $C_1 = C_2 = o$ würde $k = o$ sein. Enthält also eine elektrolytische Lösung wirklich, wie Arrhenius annimmt, neben den unzersetzten Salzmolekeln deren freie Ionen, so müssen kraft der beiden Hauptsätze der Thermodynamik die Konzentrationen dieser verschiedenen Arten von Massenteilchen endliche Werte haben, so lange die Werte des Druckes und der Temperatur endlich sind.

Die Plancksche Gleichgewichtsbedingung führt nun zu zwei wichtigen Folgerungen, welche einen Weg zur Ermittlung des Ausmaßes der Spaltung der gelösten Molekeln in ihre freien Ionen eröffnen.

Tension des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über einer verdünnten Lösung.

Nehmen wir an, unser Massensystem bestünde aus der verdünnten Auflösung einer nicht flüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel und dem gesättigten Dampf des letzteren.

Wir haben es in diesem Falle mit zwei räumlich voneinander getrennten Teilen, mit zwei Phasen des Massensystemes zu tun: der flüssigen Phase, d. h. der verdünnten Auflösung, und der dampfförmigen Phase, d. h. dem gesättigten Dampf des flüchtigen Lösungsmittels. Für jede dieser beiden Phasen muß eine Funktion Φ bestimmt werden und die Bedingung für das stabile Gleichgewicht wird:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} \delta n' + \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n = o$$

wenn sich die gestrichelten Buchstaben auf die dampfförmige, die nicht gestrichelten hingegen auf die flüssige Phase beziehen. Da, wie schon oben hervorgehoben wurde, die beiden Funktionen Φ homogene Funktionen ersten Grades der entsprechenden Größen „n" sind, so liegt es auf der Hand, daß die partiellen Differentialquotienten

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} \text{ und } \frac{\partial \Phi}{\partial n}$$

nur von den relativen Werten der entsprechenden Größen „n" abhängen können, von den absoluten Werten derselben hingegen ganz unabhängig sein müssen. Nun haben wir aber in der dampfförmigen Phase nur eine Gattung von Molekeln, die relativen Werte der auf diese Phase bezüglichen Werte von „n" sind daher immer gleich 1, und daraus folgt, daß

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} = \varphi'$$

nur von der Temperatur und dem Druck abhängen kann.

Für die verdünnte Auflösung der nicht flüchtigen Substanz ist

$$\Phi = n\ (\varphi - R \lg C) + n_1\ (\varphi_1 - R \lg C_1)$$

wenn „n" Mole des Lösungsmittels „n_1" Mole der nicht flüchtigen Substanz gelöst enthalten, und wenn wir annehmen, die Lösung sei so verdünnt, daß wir die Wechselwirkung der gelösten Molekeln untereinander vernachlässigen können.

Ist das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels das μ-fache von dem Molekulargewicht des flüchtigen Lösungsmittels im gasförmigen Zustande, ist also

$$\frac{m}{m'} = \mu$$

so haben wir für den Übergang einer Molekel des Lösungsmittels aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand zu setzen:

$$\delta n = -1,\ \delta n' = +\mu$$

so daß wir für das stabile Gleichgewicht die Bedingung erhalten:

$$-\lg C = \frac{\mu\varphi' - \varphi}{R}$$

Es ist aber

$$-\lg C = \lg \frac{1}{C} = \lg \frac{n + n_1}{n} = \lg \left(1 + \frac{n_1}{n}\right) = \frac{n_1}{n},$$

denn da der Voraussetzung gemäß n_1 gegen n sehr klein ist, so können wir die Reihenentwicklung für $\lg \left(1 + \frac{n_1}{n}\right)$ mit dem ersten linearen Gliede abbrechen. Die Gleichgewichtsbedingung wird demnach:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\mu\varphi' - \varphi}{R}$$

Diese Gleichung gibt die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Konzentration der Lösung an, die erfüllt sein muß, damit zwischen der flüssigen Lösung und dem gesättigten Dampfe des Lösungsmittels Gleichgewicht besteht. Aus ihr folgt zunächst, daß für das reine Lösungsmittel Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem gesättigten Dampf besteht, wenn:

$$\mu \varphi_0' = \varphi_0$$

ist, da in diesem Falle $n_1 = o$ ist. Bezeichnen wir die Spannung des bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel mit p_0, die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes über der verdünnten Lösung mit p, so können wir setzen:

$$\varphi = \varphi_0 + (p - p_0) \frac{\partial \varphi_0}{\partial p}$$

$$\varphi' = \varphi_0' + (p - p_0) \frac{\partial \varphi_0'}{\partial p}$$

Es wird demnach, da

$$\mu \varphi_0' - \varphi_0 = 0$$

ist,

$$\mu \varphi' - \varphi = (p - p_0) \left(\mu \frac{\partial \varphi_0'}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)$$

Nun ist

$$\varphi_0 = s_0 - \frac{u_0 + p v_0}{T} + K_0$$

Durch partielle Differentiation dieses Ausdruckes nach p erhalten wir:

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = \frac{\partial s_0}{\partial p} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u_0}{\partial p} + p \frac{\partial v_0}{\partial p} \right) - \frac{v_0}{T}$$

oder da:

$$\frac{\partial s_0}{\partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u_0}{\partial p} + p \frac{\partial v_0}{\partial p} \right)$$

ist:

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = - \frac{v_0}{T} \text{ und ebenso } \frac{\partial \varphi_0'}{\partial p} = - \frac{v_0'}{T}$$

v_0 bezeichnet das Molekularvolum des flüssigen Lösungsmittels, v_0' das Molekularvolum des Lösungsmittels im Zustande gesättigten Dampfes. Unsere Gleichgewichtsbedingung nimmt demnach die Gestalt an:

$$\frac{n_1}{n} = (p_0 - p) \frac{\mu v_0' - v_0}{RT} = (p_0 - p) \frac{\mu v_0'}{RT}$$

Denn wir können offenbar das Molekularvolum des flüssigen Lösungsmittels gegenüber dem ungleich größeren des dampfförmigen Lösungsmittels vernachlässigen. Es ist aber nach dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze:

$$p_0 v_0' = RT \text{ oder } \frac{v_0'}{RT} = \frac{1}{p_0}$$

so daß wir schließlich erhalten:

$$\frac{n_1}{n} = \mu \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_0}{m_0'} \frac{p_0 - p}{p_0}$$

In dieser Formel bezeichnet:

n_1 die in der Lösung vorhandene Anzahl der Molekeln des nicht flüchtigen gelösten Körpers,

n die in der Lösung vorhandene Anzahl der Molekeln des flüchtigen Lösungsmittels,

m_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels im flüssigen Zustande,

m_0' das Molekulargewicht des Lösungsmittels im gasförmigen Zustande,

p_0 die Spannung des bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel,

p die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes über der verdünnten Lösung.

Die relative Dampfdruckerniedrigung ist nach dieser Formel also der Anzahl der gelösten Molekeln direkt, der Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln verkehrt proportional. Es sei das Molekulargewicht der gelösten Substanz gleich m_1, das des Lösungsmittels ist m_0; es sei ferner in 100 *gr* des Lösungsmittels 1 *gr* der nicht flüchtigen Substanz aufgelöst, so ist offenbar, da nm_0 gleich der Gesamtmasse des vorhandenen Lösungsmittels ist:

$$n_1 = \frac{1}{m_1}; \; nm_0 = 100$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{1}{m_1} = \frac{100}{m_0'} \frac{p_0 - p}{p_0}$$

oder:

$$m_1 \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_0'}{100} = \varsigma$$

wo m_0', wie ausdrücklich wiederholt werden mag, das Molekulargewicht des dampfförmigen Lösungsmittels bezeichnet. Gemäß unserer Formel müßte also die molekulare Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels über einer einprozentigen Lösung gleich dem aus der Dampfdichte hergeleiteten Molekulargewicht des Lösungsmittels dividiert durch 100 sein.

Diese wichtige Beziehung ist durch zahlreiche Messungen von Raoult, Beckmann, Will und Bredig u. a. bestätigt worden. Für ätherische Lösungen müßte

$$\varsigma = 0{\cdot}74$$

sein, da das Molekulargewicht des Äthers gleich 74 ist. Raoult[1]) fand in der Tat für die ätherische Lösung von:

	ς
Perchloräthan	0·71
Terpentinöl	0·71
Cyansäure	0·71
Benzoësäure	0·72
etc.	

während sich für die wässerigen Lösungen von Harnstoff, Glykose, Rohrzucker, Weinsäure, Zitronensäure etc.

$$\varsigma = 0{\cdot}185$$

ergab.

Diese Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung besteht aber nur für die wässerigen Lösungen der Substanzen, welche den Strom schlecht oder gar nicht leiten, während sich für die Lösungen der Elektrolyte in Wasser bedeutende Abweichungen ergaben. So fand Tammann[2]) für die molekulare Dampfdruckerniedrigung über den wässerigen Lösungen der nachbenannten Salze:

KCl	= 0·330	$NaBr$	= 0·359
KBr	= 0·322	NaJ	= 0·333
KJ	= 0·312	Na_2SO_4	= 0·337
KFl	= 0·342	$NaNO_3$	= 0·307
K_2SO_4	= 0·347	$(NH_4)Cl$	= 0·273
KNO_3	= 0·302	$(NH_4)Br$	= 0·319
$NaCl$	= 0·344	$(NH_4)_2So_4$	= 0·302

Wie sind diese abnorm hohen Dampfdruckerniedrigungen zu erklären?

Man könnte zunächst versucht sein zu meinen, daß die abgeleitete Formel für die verdünnten Auflösungen der Elektrolyte nicht mehr gültig ist, da ja möglicherweise die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln der Elektrolyte eine stärkere sein kann als zwischen den Molekeln der Nichtelektrolyte. Es wäre dann für die verdünnten Auflösungen der Elektrolyte zu setzen:

---

[1]) Comptes rendus **103**, 1125 (1886).
[2]) Mém. Acad. Petersb. **35**, Nr. 9 (1887).

$$\Phi = n(\varphi - R\lg C) + n_1(\varphi_1 - R\lg C_1) + \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11}$$

und demgemäß
$$\frac{\partial \Phi}{dn} = \varphi - R\lg C - \frac{n_1^2}{n^2}\varphi_{11}$$

Die Gleichgewichtsbedingung würde also die Gestalt annehmen:

$$-\lg C = \lg\frac{1}{C} = \frac{n_1}{n} = \frac{\mu\varphi' - \varphi}{R} + \frac{n_1^2}{n^2}\frac{\varphi_{11}}{R} = \mu\frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{n_1^2}{n^2}\frac{\varphi_{11}}{R}$$

Wir werden später sehen, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekeln der Elektrolyte in der Tat eine viel stärkere ist als die zwischen den Molekeln der Nichtelektrolyte. Allein um die angenäherte Verdopplung der relativen Dampfdruckerniedrigung allein durch die Wechselwirkung der gelösten Molekeln erklären zu können, müßte man dem Ausdruck

$$\frac{\varphi_{11}}{R}$$

ganz unwahrscheinlich hohe Werte beilegen, wodurch man mit anderen wohl erwiesenen Tatsachen in Widerspruch geraten würde, ganz abgesehen davon, daß der Verlauf der relativen Dampfdruckerniedrigung mit wechselnder Konzentration der Lösung dem obigen Gesetz nicht entspricht.

Hydratbildung kann die Verdopplung der molekularen Dampfdruckerniedrigung auch nicht erklären, da man zu der ganz unannehmbaren Folgerung geführt werden würde, daß das gelöste Salz in jeder Konzentration der Lösung gerade immer die Hälfte des vorhandenen Lösungsmittels zur Hydratbildung verbraucht. An eine Halbierung des Molekulargewichtes der Salze kann auch nicht gedacht werden, da man dadurch in unlösbare Widersprüche mit wohl erwiesenen chemischen Tatsachen verwickelt werden würde. Es bleibt also nichts übrig, als anzunehmen, daß die Anzahl der gelösten Molekeln durch die Auflösung in Wasser nahezu verdoppelt wird.

Da könnte man nun meinen, die Salze erlitten durch die Einwirkung des Wassers eine Spaltung in Base und Säure etwa nach der Gleichung

$$NaCl + H_2O = HCl + NaHO$$

Ein kleiner Bruchteil des gelösten Salzes erleidet diese Zersetzung jedenfalls, die Verdopplung der Dampfdruckerniedrigung kann aber in dieser Spaltung nicht ihren Grund haben, und zwar aus dem einfachen Grunde nicht, weil die starken Säuren und Basen ebenfalls die doppelte relative Dampfdruckerniedrigung zeigen. Es muß also eine Spaltung der gelösten Salze in ihre Ionen eingetreten sein und da alle Substanzen, welche zu hohe relative Dampfdruckerniedrigungen zeigen, auch den Strom leiten, so wären wir durch diese Messungen direkt zu den Anschauungen von Arrhenius geführt.

Es ist eine alte Erfahrung, daß die Salze, welche in Wasser gelöst den Strom gut leiten, ihr Leitvermögen fast vollständig einbüßen, so wie man sie in Alkohol auflöst. Besteht nun, so müssen wir schließen, ein Kausalnexus zwischen dem Leitvermögen und der Dissoziation der in Wasser gelösten Molekeln, welche die abnorm hohe Dampfdruckerniedrigung andeutet, so müßten die alkoholischen Lösungen wegen ihres sehr viel geringeren Leitvermögens, also auch der sehr viel weniger vorgeschrittenen Dissoziation der gelösten Molekeln, angenähert die normale Dampfdruckerniedrigung zeigen. Das ist nun auch in der Tat der Fall. Raoult[1]) fand für die alkoholischen Lösungen der nachbenannten Salze folgende molekulare Dampfdruckerniedrigungen:

[1]) Comptes rendus **107**, 442 (1888).

	K	K′		K	K′
$NaClO_4$ . . .	0·45	—	$KCyS$	0·48	0·327
$KC_2H_3O_2$ . .	0·46	0·326	$Ca(NO_3)_2$ . .	0·46	0·432
NaC_2H_5O . .	0·48	—	$CaCl_2$	0·46	0·423
$LiCl$	0·48	0·359	$HgCy_2$	0·50	—
$LiBr$	0·48	0·367			

Unter K sind die molekularen Dampfdruckerniedrigungen der alkoholischen, unter K′ die molekularen Dampfdruckerniedrigungen der wässerigen Lösungen derselben Salze nach den Bestimmungen von Tammann verzeichnet. Während die ersteren dem normalen Werte (0·46) sehr nahe liegen, ergeben sich die letzteren wieder bedeutend größer als der normale Wert (0·18). Unsere Schlüsse sind also durch die Erfahrung jedenfalls bestätigt worden.

Gefrierpunkterniedrigung des Lösungsmittels.

Zu ganz denselben Schlüssen führt eine Gesetzmäßigkeit, die ebenfalls unschwer aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung von Planck hergeleitet werden kann.

Wir nehmen wieder an, daß wir es mit einer verdünnten Lösung zu tun haben, die „n" Molekeln des Lösungsmittels und „n_1" Molekeln der gelösten Substanz enthält. Diese Lösung soll im Gleichgewichte mit dem reinen ausgefrorenen Lösungsmittel stehen. Wir haben hier wieder zwei räumlich von einander getrennte Phasen, die Bedingung für das Gleichgewicht ist also:

$$\frac{\partial \Phi'}{dn'}\,\partial n' + \frac{\partial \Phi}{\partial n}\,\partial n = o$$

wenn sich die gestrichelten Buchstaben auf die feste Phase beziehen. Aus den früher erörterten Gründen muß

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} = \varphi'$$

von den absoluten Werten der Größen „n′" unabhängig sein. φ' hängt nur von der Temperatur und dem Druck ab.

Nehmen wir an, das reine Lösungsmittel habe im festen Zustande ein μ-mal so großes Molekulargewicht wie im flüssigen Zustande, so ist:

$$\partial n = -1,\ \partial n' = \frac{1}{\mu}$$

für den Übergang einer Molekel des Lösungsmittels aus dem flüssigen Zustand in den festen zu setzen. Die Gleichgewichtsbedingung wird also lauten:

$$-\lg C = \frac{n_1}{n} = \frac{\frac{\varphi'}{\mu} - \varphi}{R}$$

Daraus geht zunächst wieder hervor, daß für das reine Lösungsmittel ($n_1 = o$)

$$\frac{\varphi_0{}'}{\mu} = \varphi_0$$

sein muß, wenn Gleichgewicht bestehen soll.

Wir können nun, da der Druck konstant ist und die Temperatur des Gleichgewichtes für das reine ausgefrorene Lösungsmittel und die verdünnte Lösung variiert, setzen:

$$\varphi = \varphi_0 + (T - T_0) \frac{\partial \varphi_0}{\partial T}$$

$$\varphi' = \varphi_0' + (T - T_0) \frac{\partial \varphi_0'}{\partial T}$$

wo T den Gefrierpunkt der Lösung, T_0 den des reinen Lösungsmittels in absoluten Graden bezeichnet. Demnach erhalten wir, da

$$\frac{\varphi_0'}{\mu} - \varphi_0 = 0$$

ist:

$$\frac{\varphi'}{\mu} - \varphi = (T - T_0) \left[\frac{1}{\mu} \frac{\partial \varphi'_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} \right]$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} = \frac{\partial s_0}{\partial T} - \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial u_0}{\partial T} + p \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) + \frac{u_0 + p\, v_0}{T_0^2}$$

oder da

$$\frac{\partial s_0}{\partial T} = \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial u_0}{\partial T} + p \frac{\partial v_0}{\partial T} \right)$$

ist,

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} = \frac{u_0 + p\, v_0}{T_0^2}$$

so daß sich ergibt:

$$\frac{\varphi'}{\mu} - \varphi = \frac{T - T_0}{T_0^2} \left[\frac{u_0'}{\mu} - u_0 + p \left(\frac{v_0'}{\mu} - v_0 \right) \right]$$

Der Klammerausdruck auf der rechten Seite dieser Gleichung gibt die Energievermehrung vermehrt um die äußere Arbeit, die durch den Übergang einer Molekel des Lösungsmittels aus dem flüssigen in den festen Zustand bedingt wird; dieser Ausdruck ist also nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gleich der in Erg gemessenen latenten Schmelzwärme einer Molekel des Lösungsmittels. Bezeichnen wir dieselbe mit Q_0, so ergibt sich

$$\frac{n_1}{n} = (T - T_0) \frac{Q_0}{R T_0^2}$$

In dieser Formel bezeichnet:

n_1 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln des gelösten Körpers,
n die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln des Lösungsmittels,
T_0 den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,
T den Gefrierpunkt der verdünnten Lösung,
Q_0 die in Erg gemessene molekulare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels.

Demnach kann die Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels zur Bestimmung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz benützt werden. Es ist, um allen Mißverständnissen vorzubeugen, nicht überflüssig, ausdrücklich zu bemerken, daß für die Berechnung von n_1 aus der obigen Formel die Annahme, die man über das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels macht, ohne jeden Belang ist. Denn es seien beispielsweise in 100 *gr* der Lösung a *gr* des gelösten, b *gr* des Lösungsmittels vorhanden, das Molekulargewicht des Gelösten sei m_1, das des Lösungsmittels m, so ist:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{a.m}{b\,m_1}$$

Q_0 gibt die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels. Dieselbe sei experimentell für die Gewichtseinheit des Lösungsmittels zu q_0 bestimmt, dann ist

$$Q_0 = m\,q_0$$

und unsere Formel wird:

$$\frac{a\,m}{b\,m_1} = \left(T - T_0\right) \frac{m\,q_0}{R\,T_0^2} \text{ oder } \frac{a}{b\,m_1} = \left(T - T_0\right) \frac{q_0}{R\,T_0^2}$$

Für eine einprozentige Lösung erhalten wir wieder

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1\ m}{100\ m_1} = \left(T - T_0\right) \frac{m\,q_0}{R\,T_0^2}$$

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich also zu:

$$m_1 \left(T - T_0\right) = \frac{R\,T_0^2}{q_0} \frac{1}{100}$$

Beträgt die latente Schmelzwärme der Gewichtseinheit des Lösungsmittels w_0 Grammkalorien, so ist nach dem Obigen:

$$q_0 = 419 \times 10^5\,w_0$$

und da

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5$$

ist, so geht unsere Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung über in:

$$m_1 \left(T - T_0\right) = \frac{1.98}{100} \frac{T_0^2}{w_0} = 0{\cdot}02 \frac{T_0^2}{w_0}$$

Das ist die bekannte, zuerst von van 't Hoff[1]) auf einem etwas abweichendem Wege abgeleitete Formel. van 't Hoff berechnete mit Hilfe dieser Formel aus den bekannten Schmelzwärmen einzelner Lösungsmittel die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen für dieselben und verglich sie mit den aus kryoskopischen Beobachtungen ermittelten. Es ergab sich eine außerordentlich befriedigende Übereinstimmung:

	T_0	w_0	$0{\cdot}0198 \frac{T_0^2}{w_0}$	M
Wasser	273	79·5 cal.	18·9	18·5
Eisessig	290	43·2	38·8	39·6
Ameisensäure . . .	281·5	55·6	28·4	27·7
Benzol	277·9	29·1	53·0	50·0
Nitrobenzol	278·3	22·3	69·5	70·7

Es ist selbstverständlich, daß diese Formel auch umgekehrt dazu benützt werden kann, um aus der durch kryoskopische Beobachtungen ermittelten molekularen Gefrierpunktserniedrigung die latente Schmelzwärme des jeweiligen Lösungsmittels nach der Formel:

$$w_0 = \frac{1{\cdot}98}{100} \frac{T_0^2}{m_1\,(T_0 - T)}$$

zu berechnen. In der Tat hatte van 't Hoff aus dem von Raoult für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Nitrobenzoles ermittelten Werte die latente Schmelzwärme dieser Substanz zu 22·1 cal. berechnet, während eine später ausgeführte direkte Messung von Petterson 22·3 cal. ergab.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 1, 481 (1887).

Für das Naphtylamin sowie das Diphenylamin schien sich das Gesetz nicht bestätigen zu wollen. Eykmann hatte für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der beiden genannten Substanzen die Werte

78 beziehlich 88

gefunden, woraus sich nach unserer Formel die latente Schmelzwärme des Naphtylamin zu 26·38, die des Diphenylamins zu 23·41 cal. berechnen würde, während Battelli die sehr viel kleineren Werte 22·3 cal. beziehlich 21·3 cal. gefunden hatte. Neuere Bestimmungen von Stillmann und Swain[1]) zeigten jedoch, daß die letzteren Werte fehlerhaft sind. Sie erhielten für die latente Schmelzwärme des Naphtylamin 25·59 cal. und für die des Diphenylamin 23·97 cal., also Werte, die mit den berechneten ziemlich angenähert übereinstimmen.

Für wässerige Lösungen, die ja für den Elektrochemiker ein ganz besonderes Interesse haben, wollen wir die molekulare Gefrierpunkterniedrigung nach dem van 't Hoffschen Gesetz etwas genauer berechnen. Das Wärmeäquivalent der Energieeinheit ist wegen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur gleichfalls mit der Temperatur veränderlich. Für 0^0 C beträgt dasselbe nach den Messungen von Rowland:

$$1 \text{ cal.} = 422 \times 10^5 \text{ Erg.}$$

Da ferner:
$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5; \quad T_0 = 273; \quad w_0 = 79{\cdot}15 \text{ cal.}$$

zu setzen ist, so erhalten wir für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung

18·55

oder wenn man für die Konzentration des gelösten Körpers die übliche Zählung: Anzahl der von 1000 *g* Wasser gelösten Mole, wählt:

$$M = 1{\cdot}855$$

Loomis[2]) hat dieses Gesetz für die verdünnten Auflösungen einer großen Anzahl von Nichtelektrolyten scharf bestätigt gefunden.

So fand er:

Milchzucker

m'	Δ	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0186	1·86
0·0201	0·0372	1·85
0·0506	0·0945	1·87
0·1023	0·1907	1·86
0·2089	0·3919	1·88

Salicin

m'	Δ	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0183	1·83
0·0201	0·0374	1·86
0·0506	0·0935	1·85
0·0814	0·1497	1·84

Mit derselben Annäherung bestätigte sich das Gesetz nach den Messungen von Loomis für die verdünnten Auflösungen von Propylalkohol, Butylalkohol, Amyl-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **29**, 704 (1899).
[2]) Ibid. **32**, 578 (1900); **37**, 407 (1901).

alkohol, Glyzerin, Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit, Aceton, Chloralhydrat, Anilin, Maltose, Laevulose und Dulcit. Ausnahmen bilden der Methyl- und der Äthylalkohol sowie das Acetamid.

Abegg,[1]) dem wir gleichfalls außerordentlich genaue Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen verdanken, fand für Harnstoff:

n	Δ	$\frac{\Delta}{n}$
0·0063	0·0110	1·83
0·0120	0·0221	1·84
0·0179	0·0339	1·89
0·0238	0·0453	1·90
0·0296	0·0552	1·87

und für wässerige Lösungen von Dextrose:

n	Δ	$\frac{\Delta}{n}$
0·0114	0·0207	1·82
0·0170	0·0319	1·88
0·0225	0·0421	1·87
0·0280	0·0516	1·84
0·0334	0·0624	1·87
0·0388	0·0705	1·82

In den Tabellen von Abegg bezeichnet n die in einem Liter der Lösungen vorhandene Anzahl gelöster Molekeln, Δ die gefundene Gefrierpunktserniedrigung. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $\frac{\Delta}{n}$ stimmt mit dem theoretischen Werte (1·86) sehr angenähert überein.

Auch die Messungen von M. Wildermann[2]) für die Gefrierpunktserniedrigungen in verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten haben das van 't Hoffsche Gesetz mit großer Annäherung bestätigt. So fand er für:

Aceton

n	Δ	$\frac{\Delta}{n}$
0·02410	0·0443	1·84
0·03975	0·0723	1·82
0·07832	0·1430	1·84
0·1152	0·2126	1·85
0·1506	0·2786	1·85[3])

Für alle Elektrolyte hingegen ergaben sich abnorm hohe molekulare Gefrierpunktserniedrigungen. So fand Abegg für die wässerigen Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat die folgenden Werte:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **32**, 578 (1900).
[2]) Ibid. **25**, 699 (1898).
[3]) Für die experimentelle Bestätigung des van 't Hoffschen Gesetzes vergleiche: Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie **2**, 638; 715 (1888). — Eykmann, Ibid. **2**, 964 (1888); **4**, 497 (1889). — M. Wildermann, Ibid. **15**, 337 (1894); **19**, 233 (1896). — Jones, Ibid. **11**, 110 (1893); **11**, 529 (1893); **12**, 633 (1893); **18**, 283 (1895). — Raoult, Ibid. **27**, 617 (1898). — Loomis: Wiedemanns Annalen **51**, 500 (1894). — W. A. Roth, Zeitschr. für physik. Chemie **43**, 539 (1903). — Hervorzuheben ist endlich die für die Theorie der Gefrierpunktsbestimmungen grundlegende Untersuchung von Nernst und Abegg, Zeitschr. für physik. Chemie **15**, 681 (1894).

Kaliumchlorid			Kaliumsulfat		
n	Δ	$\frac{\Delta}{n}$	n	Δ	$\frac{\Delta}{n}$
0·0118	0·0431	3·64	0·00438	0·0244	5·58
0·0237	0·0832	3·51	0·00653	0·0339	5·20
0·0354	0·1238	3·50	0·00867	0·0428	4·94
0·0469	0·1625	3·47	0·0108	0·0525	4·86
0·0583	0·2013	3·45	0·0129	0·0619	4·80
0·0697	0·2384	3·43	0·01495	0·0714	4·77

van 't Hoff war geneigt, diese Abweichung dadurch zu erklären, daß die Gleichung

$$\frac{M}{1·86} = i$$

zu schreiben sei, wo i einen mit der Zusammensetzung der gelösten Substanz veränderlichen Wert haben sollte. Die von Arrhenius[1]) hervorgehobene Tatsache jedoch, daß das van 't Hoffsche i für alle Nichtelektrolyte gleich 1, für alle Elektrolyte hingegen größer als 1 ist, führte zu dem Schluß, daß der Grund für die abnorm großen Gefrierpunktserniedrigungen, die nur für Elektrolyte beobachtet wurden, in der partiellen Dissoziation in freie Ionen zu suchen sei, der die Elektrolyte durch den Akt des Auflösens verfallen. Im Sinne dieser Auffassung kann das i von van 't Hoff nichts anderes sein als der Quotient der Anzahl der wirklich in der Lösung vorhandenen Molekeln dividiert durch die Anzahl der scheinbar vorhandenen Molekeln. Die Anzahl der wirklich vorhandenen Molekeln wird aber gegeben durch die Anzahl der unzersetzten Molekeln vermehrt um die Anzahl der freien Ionen. Bezeichnen wir die Anzahl der unzersetzten Molekeln mit „m", die der dissoziierten Molekeln mit „n" und mit „k" die Anzahl der freien Ionen, in die jede der letzteren Molekeln zerfällt, so muß

$$i = \frac{m + nk}{m + n}$$

sein. Für alle Nichtelektrolyte ist n = o also i = 1, für alle Elektrolyte hingegen muß i > 1 sein.

Nun können wir den Bruchteil der gelösten Molekeln, der eine Dissoziation in freie Ionen erlitten hat, mit einiger Annäherung mit Hilfe des Leitvermögens berechnen. Bezeichnen wir das molekulare Leitvermögen des fraglichen Elektrolyten in der jeweiligen Verdünnung mit λ, das einer unendlich verdünnten Auflösung entsprechende Leitvermögen hingegen mit $\lambda\infty$, so ist angenähert

$$\frac{\lambda}{\lambda\infty} = \frac{n}{n + m}$$

und zwar gilt diese Gleichung mit umso größerer Annäherung, je verdünnter die Lösung ist, um die es sich handelt. Setzen wir diesen Wert in unsere Gleichung für i ein, so erhalten wir:

$$i = 1 + \left(k - 1\right) \frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

Arrhenius erwies nun zunächst, daß für alle Nichtelektrolyte

$$i = \frac{\Delta}{1·86} = 1$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 1, 631 (1887).

ist, wenn Δ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet. So fand er für:

Methylalkohol . . .	0·94
Äthylalkohol	0·94
Glyzerin	0·92

Für alle Leiter hingegen ist $i > 1$, und zwar ergibt sich der aus dem Leitvermögen berechnete Wert von i sehr angenähert gleich dem aus der Gefrierpunktserniedrigung hergeleiteten. Bezeichnen wir den ersten mit $i_{ber.}$, den letzteren mit $i_{beob.}$, so ergibt sich nach Arrhenius:

	$\frac{i_{beob.}}{i_{ber.}}$		$\frac{i_{beob.}}{i_{ber.}}$
$LiOH$	1·04	Na_2SO_4	1·07
$C_2H_4O_2$	1·04	$CaCl_2$	1·09
$C_4H_8O_2$	1·03	$SrCl_2$	1·12
H_3PO_4	1·05	$Ba(NO_3)_2$	1·06
H_2SO_4	1·12	$MgCl_2$	1·12
HJO_3	0·95	$CuCl_2$	1·07
H_3PO_3	1·02	CdJ_2	1·02
$C_2H_2O_4$	1·05	$MgSO_4$	0·95
$NaCl$	1·07	$ZnSO_4$	0·93
$LiCl$	1·08	$CuSO_4$	0·95
$AgNO_3$	1·09	$CdSO_4$	0·99
K_2SO_4	1·09		

Der Quotient der beiden Werte von i entfernt sich in keinem Falle weit von der Einheit. Selbst bei Salzen mit stark ansteigender Gefrierpunktserniedrigung wie Kadmiumjodid, wo offenbar die in den konzentrierteren Lösungen vorhandenen Molekularaggregate die Gefrierpunktserniedrigung herabdrücken, nähert sich der besagte Quotient bei großen Verdünnungen der Einheit.

Rüping[1]) bestimmte das Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung von Kaliumchloridlösungen in Gemengen von Wasser und Alkohol und wurde zu den folgenden Resultaten geführt:

% Gehalt an K Cl	% Gehalt an Alkohol	i aus dem Leitvermögen	i aus der Gefrierpunktserniedrigung
1	2·5	2·135	2·088
1	5	2·353	2·355
2	2·5	1·950	2·078
2	2	2·226	2·228

Also auch hier stimmen die beiden, auf verschiedenen Wegen hergeleiteten Werte von i der Größenordnung nach untereinander überein.

Die Frage nach der Beziehung zwischen den aus der Gefrierpunktserniedrigung und den aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationsgraden ist von van 't Hoff und Reicher,[2]) Jones,[3]) Loomis,[4]) M. Wildermann,[5]) Abegg,[6]) Jahn[7]) u. a.

[1]) Beibl. **22**, 412 (1898).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **3**, 198 (1889).
[3]) Ibid. **11**, 110 und 529; **12**, 623 (1889).
[4]) Wiedemann, Annalen **51**, 500 (1894).
[5]) Zeitschr. für physik. Chemie **15**, 339 (1894); **19**, 233 (1896).
[6]) Ibid. **20**, 207 (1896).
[7]) Ibid. **50**, 129 (1904).

untersucht worden. In allen Fällen stimmten die beiden Werte der Größenordnung nach überein. In einzelnen Fällen ergab sich sogar eine nahezu absolute Übereinstimmung.

Bezeichnen wir wieder die in einem Liter der Lösung vorhandene Anzahl der gelösten Molekeln mit N, mit d den aus der Gefrierpunktserniedrigung, mit $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ den aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationsgrad, so ergibt sich nach Abegg für

Kaliumchlorid

N	d	$\frac{\lambda}{\lambda\infty}$
0·0118	0·97	0·94
0·0237	0·90	0·92
0·0354	0·89	0·90
0·0469	0·88	0·89
0·0583	0·87	0·88
0·0697	0·85	0·88

Jahn erhielt bei seinen Messungen für dasselbe Salz eine nahezu absolute Übereinstimmung der beiden Werte:

N	d	$\frac{\lambda}{\lambda\infty}$
0·1002	0·87	0·87
0·07576	0·88	0·88
0·05043	0·89	0·90
0·03777	0·91	0·91
0·02540	0·92	0·92

Doch trifft das nicht allgemein zu. Für Lithiumchlorid z. B. erhielt Jahn:

N	d	$\frac{\lambda}{\lambda\infty}$
0·09732	0·90	0·84
0·07462	0·91	0·86
0·05053	0·92	0·88
0·03771	0·93	0·89
0·02503	0·96	0·91

Hier ergibt also das Leitvermögen kleinere Dissoziationsgrade als die Gefrierpunktserniedrigung. Für Cäsiumchlorid und Kaliumbromid stellte sich das umgekehrte Verhältnis heraus: Das Leitvermögen ergab größere Dissoziationsgrade als die Gefrierpunktserniedrigung.

Wenn also auch die Gesamtheit dieser Versuchsergebnisse keinen Zweifel darüber aufkommen läßt, daß die abnorm hohe Gefrierpunktserniedrigung und das Leitvermögen auf eine teilweise Dissoziation der gelösten Salze zurückzuführen ist, so läßt die mangelnde Übereinstimmung zwischen den absoluten Werten der Dissoziationsgrade, wie sie sich aus dem Leitvermögen und der Gefrierpunktserniedrigung ergeben, doch den Verdacht begründet erscheinen, daß eine der beiden Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades ungenau ist. Wir werden in einem anderen Zusammenhange auseinandersetzen, weshalb weder das Leitvermögen noch das einfache van 't Hoffsche Gefriergesetz zuverlässige Werte für den Dissoziationsgrad stark dissoziierter Elektrolyte liefern können. Für den Moment genügt die Konstatierung der Tatsache, daß die Gefrierpunktserniedrigung wie die Dampfdruck-

erniedrigung zu dem Schluß drängt, daß die Elektrolyte einem partiellen Zerfall in ihre Ionen unterliegen, und zwar in einem um so ausgedehnteren Maße, je besser sie leiten.

Die von Arrhenius aufgefundene Beziehung zwischen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und dem Leitvermögen kann unter Umständen für die Bestimmung des Molekulargewichtes eines gelösten Salzes von entscheidender Bedeutung sein. So war es z. B. von theoretischem Interesse, festzustellen, ob dem überschwefelsauren Kalium die Formel KSO_4 oder $K_2S_2O_8$ zukomme, ob also das Molekulargewicht des Salzes 135 oder 270 sei. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung allein führte nicht zum Ziel, da dieselbe nach den Messungen von G. Moeller[1]) zu dem Molekulargewicht

$$99{\cdot}14 \text{ bis } 107{\cdot}74$$

führte, das bei Berücksichtigung des partiellen Zerfalles des Salzes in seine Ionen mit beiden Formeln gleich verträglich war. Die Entscheidung war erst durch eine Bestimmung des molekularen Leitvermögens des Salzes zu erbringen. Es ergab sich für

$$i = 1 + (k - 1)\,\frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

je nachdem man den Zerfall in zwei (i_1) oder in drei Ionen (i_2), also die einfache oder die doppelte Formel für das Salz annahm:

i_1	i_Δ	i_2	i_Δ
1·81	1·31	2·62	2·63
1·79	1·28	2·58	2·56
1·75	1·26	2·50	2·52
1·87	1·37	2·74	2·74

Unter i_Δ sind die aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen derselben Lösungen für i hergeleiteten Werte zusammengestellt. Die beiden Reihen der Werte für i stimmen nur unter der Annahme der doppelten Formel überein.

Der osmotische Druck.

Auf eine merkwürdige Folgerung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik muß hier noch etwas näher eingegangen werden, wenn wir auch von der sich ergebenden Gesetzmäßigkeit in der Folge keinen weiteren Gebrauch machen werden.

Wir denken uns eine Lösung, welche wieder n_1 Molekeln des Gelösten und n Molekeln des Lösungsmittels enthalten soll, von dem reinen Lösungsmittel durch eine sogenannte halbdurchlässige Wand getrennt, d. h. durch eine Wand, die zwar den Molekeln des Lösungsmittels, nicht aber den gelösten Molekeln den Durchgang gestattet. Die Erfahrung lehrt, daß bei gleicher Temperatur die Lösung und das Lösungsmittel an der halbdurchlässigen Wand nicht im Gleichgewicht stehen, sondern daß das reine Lösungsmittel durch die halbdurchlässige Wand solange in die Lösung diffundiert, bis sich auf Seiten der letzteren ein Überdruck hergestellt hat. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel ist leicht anzugeben. Die betreffenden Konzentrationen in der Lösung sind:

$$C = \frac{n}{n + n_1} \text{ für das Lösungsmittel}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **12**, 555 (1893).

$$C_1 = \frac{n_1}{n + n_1} \text{ für den gelösten Körper}$$

während die Konzentration des reinen Lösungsmittels gleich 1 ist. Geht also eine Molekel des Lösungsmittels aus der Lösung durch die halbdurchlässige Membran in das reine Lösungsmittel über, so ist:

$$\nu = -1, \nu_1 = 0, \nu' = +1$$

und die Bedingung für das Gleichgewicht wird:

$$-\lg C = \frac{n_1}{n} = \frac{\varphi' - \varphi}{R}$$

φ' sowohl wie φ beziehen sich auf je eine Molekel des Lösungsmittels, die aber in der Lösung unter einem andern Druck steht als in dem reinen Lösungsmittel. Unter „Druck" ist hier nur äußerer, hydrostatisch meßbarer Druck zu verstehen. Es betrage der Druck, unter dem das Wasser in der Lösung steht, p, der Druck, unter dem das Wasser sich in dem reinen Lösungsmittel befindet, p', so können wir setzen:

$$\varphi = \varphi' + (p - p') \frac{\partial \varphi'}{\partial p} = \varphi' - (p - p') \frac{v'}{T}$$

wo v' das Molekularvolumen des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Unsere Gleichgewichtsbedingung nimmt demnach die Form an:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(p - p')\, v'}{RT}$$

Die Druckdifferenz p — p', die nach unserer Formel immer positiv sein muß, ist das, was **van 't Hoff**[1]) den osmotischen Druck der gelösten Substanz nennt. Setzen wir also:

$$p - p' = P; \; nv' = V$$

so erhalten wir:

$$\underline{PV = n_1 RT}$$

In dieser Formel bezeichnet:

P den osmotischen Druck,
V das Volum der Lösung, welches n_1 Molekeln des gelösten Körpers enthält,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur.

Der osmotische Druck muß also den Gesetzen von **Mariotte**, **Gay-Lussac** und **Avogadro** gehorchen. Aus dieser Formel geht zunächst hervor, daß der osmotische Druck der Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen gelösten Molekeln proportional ist. **Pfeffer**, der entdeckte, daß die Niederschlagsmembranen aus Ferrocyankupfer für Rohrzucker undurchlässig, für Wasser hingegen durchlässig sind, fand für den osmotischen Druck in verschieden konzentrierten Lösungen:

C	P	$\frac{P}{C}$
1 %	535 *mm*	535
2	1016	508
2·74	1518	554
4	2082	521
6	3075	513

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **1**, 481 (1887).

Der Quotient $\frac{P}{C}$ ist also in der Tat, wie unsere Formel es verlangt, sehr angenähert konstant.

Unsere Formel gestattet es, den osmotischen Druck einer einprozentigen Zuckerlösung zu berechnen. Es ist

$$P = \frac{n_1 R T}{V}$$

Eine einprozentige Zuckerlösung enthält 1 *g* Zucker in 100·6 *cm*³, mithin ist

$$n_1 = \frac{1}{342} \qquad V = 100{\cdot}6$$

und für die Temperatur des schmelzenden Eises (T = 273) erhalten wir:

$$P = \frac{831{\cdot}5 \times 273 \times 10^5}{342 \times 100{\cdot}6} = 659750 \text{ Dyn.}$$

Nun ist der Druck einer Atmosphäre gleich

1013650 Dyn.

und demnach erhalten wir für den osmotischen Druck in einer einprozentigen Zuckerlösung

$$P = \frac{659750}{1013650} = 0{\cdot}6509 \text{ Atm.}$$

für die Temperatur des schmelzenden Eises. Für eine beliebige andere Temperatur T′ würde der osmotische Druck in einer einprozentigen Zuckerlösung betragen:

$$P' = P \frac{T'}{T} = 0{\cdot}6509 \frac{T'}{273} \text{ Atm.}$$

oder da

$$T' = 273 + t^0 \text{ C ist:}$$

$$P' = 0{\cdot}6509\,(1 + 0{\cdot}00367\, t) \text{ Atm.}$$

Auch diese Formel haben die Messungen von Pfeffer und besonders die von Ponsot[1]) sowie Flusin[2]) sehr angenähert bestätigt. Die erste von Ponsot untersuchte Lösung enthielt im Liter

1·235 *gr* Rohrzucker

Es ist also

$$V = 1000\ cm^3,\ n_1 = \frac{1{\cdot}235}{342}$$

Die Temperatur während der ersten Messung betrug 11·8⁰ C, so daß

$$T = 284{\cdot}8$$

zu setzen ist. Es berechnet sich demnach gemäß dem van 't Hoffschen Gesetze der osmotische Druck zu:

$$\frac{1{\cdot}235 \times 831{\cdot}5 \times 284{\cdot}8 \times 10^5}{342 \times 1000 \times 981} = 87{\cdot}17 \ cm \text{ Steighöhe}$$

während im Mittel der zuverlässigsten Messungen eine Steighöhe von

86·98 *cm*

gefunden wurde. Für die Temperatur von 0·8⁰ C berechnet sich für eine gleich konzentrierte Rohrzuckerlösung der osmotische Druck zu 83·81 *cm*, während 84·6 *cm* gefunden wurden.

[1]) Comptes rendus **125**, 867 (1897).
[2]) Ibid. **132**, 1110 (1901).

Für eine verdünntere Auflösung von Rohrzucker, die im Liter

0·6175 *gr*

enthielt, berechnet sich der osmotische Druck bei 11·8° C zu 43·59 *cm*, während Ponsot im Mittel zweier Messungen 43·9 *cm* fand.

Flusin arbeitete mit Lösungen von Rohrzucker, Amygdalin und Antipyrin unter Benützung von Ferrocyankupfermembranen, die auf elektrolytischem Wege hergestellt waren.

Bei 0° C ergaben sich für verschieden konzentrierte Lösungen der genannten Substanzen die folgenden osmotischen Drucke:

Konzentration	Osmotischer Druck in *cm* Quecksilber gefunden	berechnet
	Rohrzucker	
2%	96·3	99·52
	98·1	
1 „	44·1	49·76
	Amygdalin	
1 „	36·0	37·24
	Antipyrin	
1 „	89·6	90·53

Das thermodynamisch abgeleitete Gesetz von van 't Hoff[1]) hat sich also vortrefflich bewährt.

Es liegt auf der Hand, daß der osmotische Druck gelöster Elektrolyte wegen des partiellen Zerfalles derselben in freie Ionen Abweichungen von dem theoretischen Werte zeigen muß. Die Messungen in dieser Richtung sind zu wenig zahlreich und namentlich wegen der nicht ausnahmslos erfüllten Bedingung der Halbdurchlässigkeit der benützten Membranen zu wenig verläßlich, um hier besprochen werden zu können. Nur die Bemerkung soll nicht unterdrückt werden, daß die ausnahmslos für die Elektrolyte zu groß gefundenen osmotischen Drucke ebensowenig wie die zu großen Gefrierpunktserniedrigungen durch irgend eine Annahme über das Molekulargewicht des Lösungsmittels erklärt werden können; dasselbe fällt aus der Formel heraus.

Die direkte Messung des osmotischen Druckes ist von ganz hervorragendem theoretischen Interesse; praktisch wird man die Berechnung desselben aus der relativen Dampfdruckerniedrigung oder aus der Gefrierpunktserniedrigung immer vorziehen. Denn es bestehen die Gleichungen:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0} = (T - T_0)\frac{Q_0}{RT_0^2} = \frac{Pv'}{RT}$$

woraus sich ergibt:

$$P = \frac{RT}{v'}\,\frac{p_0 - p}{p_0} = T\,(T - T_0)\frac{Q_0}{v'T_0^2}$$

Additive Eigenschaften.

So viel werden die bisherigen Betrachtungen jedenfalls erwiesen haben, daß die von Arrhenius aufgestellte Theorie nicht in die Kategorie mehr oder weniger geistreicher Phantasiegebilde verwiesen werden kann, sondern daß gewichtige Tatsachen zu ihren Gunsten sprechen.

[1]) Vgl. Planck, Zeitschr. für physik. Chemie **6**, 187 (1890).

Wir haben gemäß dieser Theorie in einer Lösung von Kochsalz, um ein Beispiel anzuführen, freie Chlor und Natriumionen anzunehmen. Man möchte hier zunächst den Einwand erheben, daß die Natriumionen auf das Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Natriumhydroxyd einwirken müßten. Dem gegenüber ist geltend zu machen, daß die Natriumionen mit ihren enormen elektrostatischen Ladungen wesentlich andere chemische Eigenschaften haben müssen als die elektrisch neutralen Natriummolekeln. Dieselben elektrostatischen Ladungen bedingen es auch, daß die Ionen nicht wie die elektrisch neutralen Produkte der gewöhnlichen Dissoziation durch mechanische Mittel, wie z. B. die Diffusion, räumlich voneinander getrennt werden können.

Arrhenius hat nun darauf hingewiesen, daß die Messungen, denen zufolge die meisten physikalischen Eigenschaften der gelösten Elektrolyte additiv sind, sehr zugunsten seiner Theorie sprechen.

Hier kommt zunächst das Leitvermögen in Betracht, bezüglich dessen Kohlrausch, Ostwald und zahlreiche Forscher nach ihnen erwiesen haben, daß es sich als die Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen des gelösten Elektrolyten auffassen lasse. Wir müssen jedoch, wenn wir uns auf den Boden der Arrheniusschen Theorie stellen, unseren früheren Ausdruck für das Gesetz von Kohlrausch in wesentlichen Punkten modifizieren. Denn es kommen dieser Theorie gemäß für den Transport der Elektrizität nur die in der Lösung befindlichen freien Ionen in Betracht, während der nicht dissoziierte Anteil des gelösten Elektrolyten für den Strom tote Masse ist.

Es wird sich empfehlen, um diese wichtigen Verhältnisse klarzustellen, die frühere Betrachtung, die uns zu dem Gesetz von Kohlrausch geführt hat, noch einmal mit den notwendigen Modifikationen in vollkommener Allgemeinheit durchzuführen.

Wir denken uns also wieder ein von zwei Elektroden abgeschlossenes zylindrisches Volum der elektrolytischen Lösung, und zwar möge die Achse dieses Zylinders der x-Achse parallel sein. Stellen wir zwischen den beiden Elektroden ein Potentialgefälle

$$\frac{d\psi}{dx}$$

her, so durchfließt den Elektrolyten ein Strom, und zwar wird nach der in Frage stehenden Theorie der Transport der Elektrizität einzig und allein durch die in der Lösung befindlichen freien Ionen bewerkstelligt, von denen die einen, die Kationen, in der Richtung des abnehmenden, die anderen, die Anionen, in der Richtung des zunehmenden Potentiales getrieben werden. Offenbar wird nun wieder für jede Ionenart die Anzahl der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Individuen gegeben durch das Produkt aus der in der Raumeinheit vorhandenen Anzahl derselben mal ihrer Beweglichkeit mal der treibenden Kraft. Beträgt die Wertigkeit der Kationen μ, die der Anionen μ', die jeder Valenzstelle gemäß dem Faradayschen Gesetz anhaftende elektrische Ladung $\pm\varepsilon$, so ist die auf jedes Kation wirkende treibende Kraft:

$$\mu\varepsilon\frac{d\psi}{dx}$$

und die Anzahl der Kationen, die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes unseres Leiters passieren, wird gegeben sein durch den Ausdruck:

$$N'_k = U\,C_k\,\mu\,\varepsilon\frac{d\psi}{dx}$$

wenn C_k die Konzentration, U die Beweglichkeit der Kationen bezogen auf 1 Dyne als treibende Kraft bezeichnet. Nun ist aber nach dem Ohmschen Gesetz das Potentialgefälle gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{J}{q \cdot k}$$

wo

J die Stromintensität,
q den Querschnitt } des Leiters
k das Leitvermögen } des Leiters

bezeichnen. Es wird demnach:

$$N'_k = U\,C_k\,\mu\,\varepsilon\,\frac{J}{q \cdot k}$$

und für die Anzahl der den Querschnitt q unseres Leiters während der Zeiteinheit durchwandernden Kationen erhalten wir:

$$N_k = q\,N'_k = U\,C_k\,\mu\,\varepsilon\,\frac{J}{k}$$

Durch ganz analoge Betrachtungen ergibt sich für die Anzahl der während der Zeiteinheit den Querschnitt passierenden Anionen der Wert:

$$N_a = -V\,C_a\,\mu'\,\varepsilon\,\frac{J}{k}$$

wenn

C_a die Konzentration } der Anionen
V die Beweglichkeit } der Anionen
μ' die Wertigkeit } der Anionen

bezeichnet. N_a hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie N_k, da die Anionen in der entgegengesetzten Richtung wandern wie die Kationen.

Es nimmt nun jedes den Querschnitt des Leiters passierende Kation die Elektrizitätsmenge $+\mu\,\varepsilon$ mit sich, während mit jedem Anion die Elektrizitätsmenge $-\mu'\,\varepsilon$ den Querschnitt durchwandert. Die Gesamtmenge E (= J) der den Querschnitt des Leiters während der Zeiteinheit durchströmenden Elektrizität beträgt demnach:

$$J = \frac{J}{k}\,(\mu^2\,\varepsilon^2\,U\,C_k + \mu'^2\,\varepsilon^2\,V\,C_a)$$

und daraus ergibt sich:

$$k = \mu^2\,\varepsilon^2\,U\,C_k + \mu'^2\,\varepsilon^2\,V\,C_a$$

Da nach einem bekannten Gesetz der Elektrizitätslehre die Gesamtmenge der freien Elektrizität für jedes Raumelement eines Leiters gleich Null ist, so muß:

$$\mu\,\varepsilon\,C_k = \mu'\,\varepsilon\,C_a$$

sein, so daß wir erhalten:

$$k = \mu\,\varepsilon\,C_k\,(\mu\,\varepsilon\,U + \mu'\,\varepsilon\,V)$$

Offenbar ist

$$\mu\,\varepsilon\,U = u \text{ und } \mu'\,\varepsilon\,V = v$$

nichts anderes als die Geschwindigkeit, die jedes Kation beziehlich jedes Anion unter dem Einfluß der treibenden Potentialdifferenz 1 erlangt. Es wird mithin:

$$k = \mu\,\varepsilon\,C_k\,(u + v)$$

Bezeichnen wir die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten wieder mit η, [so er]gibt:

$$\frac{k}{\eta} = \lambda = \mu\,\varepsilon\,\frac{C_k}{\eta}\,(u + v)$$

das molekulare Leitvermögen des gelösten Elektrolyten. $\frac{C_k}{\eta}$ ist aber nichts anderes als der Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten, den wir mit γ bezeichnen wollen, so daß wir erhalten

$$\lambda = \mu \varepsilon \gamma (u + v)$$

Aus dieser Betrachtung geht zunächst hervor, daß das früher abgeleitete einfache Gesetz von Kohlrausch nur für gleich stark dissoziierte Elektrolyte gelten kann, denn nur dann kann für alle Verbindungen desselben Kation $\mu \varepsilon \gamma u$ denselben Wert haben.

Vergleicht man hingegen Elektrolyte von verschiedenem Dissoziationsgrade, so müssen sich selbst bei gleichen Werten der eigentlichen Beweglichkeit u und v wegen der verschiedenen Werte von γ Abweichungen ergeben, und zwar wird man für schwächer dissoziierte Elektrolyte scheinbar kleinere Ionenbeweglichkeiten erhalten wie für stärker dissoziierte Elektrolyte.

Auf eine interessante und wichtige Anwendung des soeben abgeleiteten modifizierten Gesetzes von Kohlrausch möge gleich hier hingewiesen werden. Für einen binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen ($\mu = 1$) nimmt dieses Gesetz die Gestalt an:

$$k = (\varepsilon u + \varepsilon v)\, C_k$$

Für sehr verdünnte Lösungen, etwa die gesättigten Lösungen sehr schwer löslicher Substanzen kann man für die Beweglichkeiten εu und εv die aus dem maximalen Leitvermögen leichter löslicher Substanzen sich ergebenden Werte einsetzen. Das Leitvermögen gäbe dann ein Mittel, um die Konzentration der Ionen zu ermitteln, und da die schwer löslichen Substanzen in ihren gesättigten Lösungen mit großer Annäherung als vollkommen dissoziiert betrachtet werden können, so könnte man die Gesamtkonzentration, also die Löslichkeit ermitteln, deren Bestimmung auf chemischem Wege nahezu unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Kohlrausch hat teils allein, teils in Gemeinschaft mit Rose und Dolezalek diesen Weg zur Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Salze beschritten. In neuester Zeit hat besonders W. Böttger[1]) mit peinlichster Sorgfalt eine große Anzahl schwer löslicher Substanzen auf ihre Löslichkeit untersucht. Seine Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von 20° C. Er fand z. B.

Salz	η	Salz	η
$AgCl$	$1{\cdot}06 \times 10^{-5}$	$TlCl$	$1{\cdot}36 \times 10^{-2}$
$AgBr$ . . .	$4{\cdot}5 \times 10^{-7}$	$TlBr$ . . .	$1{\cdot}64 \times 10^{-3}$
$AgCNS$ . .	$8{\cdot}27 \times 10^{-7}$	TlJ	$1{\cdot}92 \times 10^{-4}$
$AgCy$ . . .	$1{\cdot}64 \times 10^{-6}$	$TlBrO_3$ . .	$9{\cdot}95 \times 10^{-3}$
$AgJO_3$ . . .	$1{\cdot}54 \times 10^{-4}$	$TlJO_3$ . . .	$1{\cdot}52 \times 10^{-3}$

Die Löslichkeiten sind gegeben durch die Anzahl der Grammolekulargewichte, die in einem Liter der bei 20° C gesättigten Lösung enthalten sind.

Der von uns abgeleitete Ausdruck für das Gesetz von Kohlrausch führt noch zu einer weiteren wichtigen Folgerung. Wir erhielten für das molekulare Leitvermögen den Ausdruck:

$$\lambda = \gamma \mu \varepsilon (u + v)$$

In unendlich verdünnter Lösung ist nun der Elektrolyt vollkommen dissoziiert, es ist also, da $\gamma_\infty = 1$ zu setzen ist:

$$\lambda_\infty = \mu \varepsilon (u' + v')$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **46**, 521 (1903).

Durch Division dieser beiden Ausdrücke erhalten wir:

$$\gamma = \frac{\lambda}{\lambda\infty} \frac{u' + v'}{u + v}$$

Arrhenius meinte

$$u + v = u' + v'$$

setzen zu können, also die Beweglichkeiten der Ionen als von der Konzentration unabhängig betrachten zu können. In diesem Falle, aber eben auch nur in diesem Falle wird

$$\gamma = \frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

Neuere Messungen aber, auf die wir in der Folge ausführlicher zurückkommen werden, haben es wahrscheinlich gemacht, daß die Beweglichkeit der Ionen durchaus nicht von ihrer Konzentration unabhängig ist, daß sie vielmehr in konzentrierteren Lösungen beweglicher sind als in verdünnteren. Ein positiver Beweis ferner für die Unabhängigkeit der Beweglichkeiten der Ionen von ihrer Konzentration ist bis jetzt noch nicht erbracht worden. Bis aber ein derartiger Beweis erbracht worden ist, bleibt der Bruch $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ als Maß für den Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten zum mindesten verdächtig.

Es ist das ein Punkt von fundamentaler Wichtigkeit, auf den zuerst F. Kohlrausch[1]) und später Jahn[2]) hingewiesen hat.

Die Veränderlichkeit der Beweglichkeiten der Ionen ist eine umso geringere, je geringer die Konzentration der Ionen ist. Für schwach dissoziierte Elektrolyte und für sehr verdünnte Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte kann man also in erster Annäherung die Beweglichkeiten der Ionen als von ihrer Konzentration unabhängig betrachten und den Bruch $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ als Maß für den Dissoziationsgrad benützen; für stärker dissoziierte Elektrolyte in mäßig verdünnten Lösungen muß aber das von Arrhenius vorgeschlagene Maß für den Dissoziationsgrad verworfen werden. Daher erklärt es sich, daß viele Folgerungen der Theorie für schwach dissoziierte Elektrolyte als gültig befunden worden sind, für stärker dissoziierte Elektrolyte hingegen nicht mehr zutreffen, wenn man als Maß für den Dissoziationsgrad den Bruch $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ benützt.

Zu den additiven Eigenschaften gehören ferner die Neutralisationswärmen der gelösten Säuren und Basen, die unabhängig von der chemischen Natur der Säure oder Basis um konstante Werte voneinander differieren. Vom Standpunkt der Arrheniusschen Theorie aus würde bei der Neutralisation gut leitender, also nahezu vollständig dissoziierter Säuren und Basen die Bildung des nicht dissoziierten Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen, die ersteren von der Säure, die letzteren von der Basis herrührend, der einzige Vorgang sein, der eine meßbare Wärmetönung bedingt, denn die Bildung des neutralen Salzes könnte nicht wesentlich zu der Wärmeentwicklung beitragen, da dasselbe vollständig in seine Ionen zerfällt. Dadurch würde sich auch die von zahlreichen Thermochemikern konstatierte Tatsache erklären, daß die stärkeren Säuren und Basen alle sehr angenähert dieselbe Neutralisationswärme haben, die die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen geben würde. Wir werden in einem anderen Zusammenhange eine merkwürdige Bestätigung dieser Folgerung kennen lernen.

[1]) Wiedemann, Annalen 50, 388 ff. (1893).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 27, 354 (1898).

Bei der Neutralisation schwacher Säuren und Basen zu vollständig dissoziierten Salzen, wo die Neutralisationswärme die der vollständigen Dissoziation der Säure und der Basis entsprechende Wärmetönung enthält, müssen sich abweichende Werte für die erstere ergeben und dieselben werden auch nicht mehr streng additiv sein. Beides ist von J. Thomsen in zahlreichen Fällen konstatiert worden.

Zu den additiven Eigenschaften der gelösten Elektrolyte gehören ferner das molekulare Brechungsvermögen, die molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene u. dgl. m.

Die Frage ist nur, ob aus der additiven Natur der meisten Eigenschaften gelöster Elektrolyte auf eine Dissoziation derselben in ihre Ionen geschlossen werden kann. Dieselbe spricht nicht dagegen, ein positives Argument für die Dissoziation ist daraus aber nicht zu gewinnen. Wir kennen eine ganze Reihe sehr angenähert additiver Eigenschaften für starre Körper und flüssige Nichtleiter — es sei nur an die Molekularwärme und das Brechungsvermögen für die Strahlen des sichtbaren Spektrums erinnert — die jedenfalls nur in sehr untergeordnetem Maße dissoziiert sind. Ja noch mehr, die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch gelöste Elektrolyte ist additiv und hat nachweislich mit der Dissoziation derselben gar nichts zu schaffen.

Ostwalds Regel für die Zunahme des Leitvermögens mit steigender Verdünnung.

Kryoskopische Messungen haben erwiesen, daß die Salze mehrbasischer Säuren in relativ konzentrierten Lösungen schwächer dissoziiert sind als die Salze einbasischer Säuren. Es muß demnach das Leitvermögen der ersteren mit steigender Verdünnung schneller zunehmen als das der letzteren. Dieser von Ostwald[1]) gezogene Schluß ist durch zahlreiche Experimentaldaten, die teils von ihm, teils von seinen Schülern herrühren, bestätigt worden. Die theoretische Chemie wurde dadurch um eine wertvolle Methode bereichert, um die oft strittige und auf chemischem Wege schwer zu ermittelnde Basizität der Säuren festzustellen. Es liegt auf der Hand, daß man im vorliegenden Falle nur die auf äquivalente Mengen der Elektrolyte bezüglichen Leitvermögen miteinander vergleichen darf.

Betrachten wir zunächst das Ansteigen des äquivalenten Leitvermögens innerhalb des Verdünnungsintervalles v = 32 bis v = 1024 Liter für die Natriumsalze einbasischer Säuren, so finden wir nach Ostwald für 25° C:

	v	λ	Δ
Na Cl . . .	32	113·6	12·7
	1024	126·3	
Na Br . . .	32	115	12·8
	1024	127·8	
Na J	32	112·7	14·3
	1024	127	
$Na NO_3$ . .	32	108·2	11·9
	1024	120·1	
$Na ClO_3$ . .	32	101·3	11·0
	1024	112·3	
$Na ClO_4$ . .	32	111·4	12·3
	1024	123·7	

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 1, 105 (1887).

Für das Natriumsalz der Amidosulfonsäure fand Sakurai[1])

v	λ	Δ
32	89·56	10·91
1024	100·47	

Eine ähnliche Beziehung fand Franke[2]) für die Thallosalze einbasischer Säuren:

	Δ
Nitrat	13·9
Chlorat	11·8
Perchlorat	14·4

Für die Salze zweibasischer Säuren ist, worauf schon F. Kohlrausch[3]) hingewiesen hatte, das Gefälle des Leitvermögens ein weit größeres. So fand Walden[4]):

	v	λ	Δ
$\frac{1}{2} K_2 SO_4$	32	124·1	24·8
	1024	148·9	
$\frac{1}{2} K_2 Cr O_4$	32	129·6	20·8
	1024	150·4	

und für die Thallosalze zweibasischer Säuren fand Franke:

	Δ
Sulfat	33·3
Dithionat	38·9
Selenat	31·0
Selenit	47·8
Karbonat	49·9

Während die Differenz für die Alkalisalze der einbasischen Säuren 11 bis 14 beträgt, sehen wir, daß dieselbe Differenz für die Alkalisalze der zweibasischen Säuren nahezu den doppelten Wert hat.

Der Gedanke lag nahe zu untersuchen, ob diese Gesetzmäßigkeit sich auch für die Natriumsalze von Säuren nach höherer Basizität bewahrheiten würde. Ausführliche Untersuchungen von Ostwald und dessen Schüler Walden haben unzweifelhaft ergeben, daß hier in der Tat eine allgemein gültige Beziehung zu der Basizität der Säuren vorliegt. So fand Ostwald[5]) für die Natriumsalze der nachbenannten Säuren die Differenzen

	Δ
Zitronensäure	30·0
Akonitsäure	31·5
Nikotinsäure	11·1
Chinolinsäure	21·1
Phenylpyridinbikarbonsäure	19·2
Pyridintrikarbonsäure	33·1
Pyridintetrakarbonsäure	43·1
Propargylentetrakarbonsäure	44·6
Pyridinpentacarbonsäure	53·4

und für neutrales mellithsaures Natrium fand Walden[6])

$$\Delta = 57$$

---

[1]) Journal of the Chem. Soc. **69**, 1654 (1897).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **16**, 463 (1895).
[3]) Wiedemann, Annalen **26**, 199 (1885).
[4]) Zeitschr. für physik. Chemie **2**, 49 (1888).
[5]) Ibid. **2**, 901 (1888).
[6]) Ibid. **1**, 529 (1887); **2**, 49 (1888).

Schon Ostwald hatte durch Versuche mit dem Chlorid und dem Sulfat des Magnesium nachgewiesen, daß die Salze der zweisäurigen Basen einen doppelt so großen Wert für die Differenz Δ geben wie die Natriumsalze. Walden fand für die Magnesiumsalze verschiedener Säuren die Ostwaldsche Regel im wesentlichen bestätigt:

	Δ		Δ
Chlorid	19·2	Benzosulfonat	16
Bromid	19·2	Formiat	18·4
Pikrat	17·3	Azetat	18·5
Nitrat	21·0	Propionat	18·7
Valerat	18·0	Butyrat	18·4
Kakodylat	21·5	Isobutyrat	17·8

Die absoluten Werte der Leitvermögen dieser Salze schwankten innerhalb sehr weiter Grenzen, während die Werte für Δ unter einander und denen für die Natriumsalze zweibasischer Säuren angenähert gleich sind.

Für die Magnesiumsalze der zweibasischen Säuren stellte sich ein nahezu doppelt so großer Wert für das Δ heraus:

	Δ		Δ
Schwefelsäure	43·9	Bernsteinsäure	35·6
Selensäure	39·9	Fumarsäure	35·0
Chromsäure	38·4	Maleinsäure	41·4
Malonsäure	53·7	Mesakonsäure	32·3
Äpfelsäure	46·2	Itakonsäure	39·0
Weinsäure	41·0	Nitrophtalsäure	37·1

Auffallend ist es, daß, während das Salz der Buttersäure und der Isobuttersäure sehr angenähert den gleichen Wert für Δ geben, die Salze sowohl der Fumarsäure und Maleinsäure als auch die der Mesakonsäure und der Itakonsäure verschiedene Werte für das Gefälle des Leitvermögens haben, wobei eine gewisse Analogie zwischen der Fumarsäure und der Mesakonsäure einerseits, der Maleinsäure und der Itakonsäure andererseits zu bestehen scheint.

Während die Salze der ein- und zweibasischen Säuren vollkommen die erwarteten Regelmäßigkeiten erkennen ließen, erwiesen sich die Magnesiumsalze der drei- und vierbasischen Säuren als anormal. So fand Walden für:

	Δ
Zitronensäure	12·7
Akonitsäure	25·1
Ferrocyanwasserstoff	57·8

Das Verhalten der zuletzt genannten Säure ist umso auffallender, als ihr Kalisalz vollkommen das erwartete Gefälle

$$\Delta = 47{\cdot}1$$

zeigte.

Im wesentlichen haben also diese Versuche erwiesen, daß die von Ostwald für die Alkalisalze entdeckte Regelmäßigkeit keinem Zufall, sondern einer tiefer liegenden Gesetzmäßigkeit zuzuschreiben ist.

Walden hat es unternommen, mit Hilfe dieser Regel die Basizität einiger Säuren zu bestimmen. Gleich im Anschluß an das zuletzt genannte Salz untersuchte er das Kalisalz der Ferricyanwasserstoffsäure: dieselbe erwies sich als dreibasisch durch das Gefälle:

$$\Delta = 33{\cdot}9.$$

Auch für einige andere sogenannte Doppelcyanide hat sich die Ostwaldsche Regel vortrefflich bestätigt. Walden[1]) fand für

	Δ
Kaliumsilbercyanid	12·3
Kaliumquecksilbercyanid . .	21·7
Kaliumnickelcyanid	20·4
Kaliumplatinrhodanid	17·2
Kaliumkobalticyanid	29·9

Die Unterschwefelsäure charakterisierte er in Übereinstimmung mit Ostwald als zweibasisch, da er für das Bariumsalz das Gefälle:

$$\Delta = 48{\cdot}3$$

fand.

Für die Natriumsalze der Orthophosphorsäure sowie der Orthoarsensäure wies er nach, daß nur die monosubstituierten Salze ($Na\,H_2\,PO_4$ und $Na\,H_2\,As\,O_4$) bei starken Verdünnungen existenzfähig sind und zwar mit einem vollkommen normalen Gefälle des Leitvermögens:

	Δ
$Na\,H_2\,PO_4$ . .	11·5
$Na\,H_2\,As\,O_4$ . .	11·7

Das Salz der Metaarsensäure ($H\,As\,O_3$) zeigte dasselbe Gefälle, ebenso das der Pyroarsensäure ($H_4\,As_2\,O_7$). Die Annahme liegt also nahe, daß sich diese beiden Salze im Schoße der Lösung in Orthoarseniate verwandeln.

Auch für die schon erwähnte Überschwefelsäure hat sich mit Hilfe dieser Ostwaldschen Regel die Basizität ermitteln lassen, wie Bredig[2]) und Moeller[3]) gezeigt haben. Nach den Messungen des ersteren beträgt das Gefälle des Leitvermögens für das Kaliumsalz

$$\Delta = 26{\cdot}8$$

wodurch das Salz im Gegensatz zu älteren Bestimmungen von Walker als das einer zweibasischen Säure charakterisiert ist.

Bredig[4]) hat ferner für die Chlorhydrate der einsäurigen Basen die Ostwaldsche Regel sehr gut bestätigt gefunden:

	Δ
Methylamin	12·6
Äthylamin	12·2
Propylamin	12·1
Trimethylamin. . .	12·7
etc.	

Bei den Salzen mehrsäuriger Basen treten hingegen nicht selten bedeutende Abweichungen auf, die offenbar auf Anomalien im Dissoziationszustand zurückzuführen sind. Bei vielen dieser Anomalien dürfte die Hydrolyse der gelösten Salze, d. h. ihre Spaltung in freie Säure und freie Basis durch den Einfluß des Wassers eine entscheidende Rolle spielen.

Haben wir es z. B. mit dem Salze einer schwachen Basis und einer starken Säure zu tun, so wird die Basis kaum merklich an der Stromleitung teilnehmen, während die freie Säure infolge der enormen Beweglichkeit des Wasserstoffiones das Leitvermögen steigern wird. Da mit vorschreitender Verdünnung auch die Hydrolyse

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie **23**, 373 (1900).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **12**, 230 (1893).
[3]) Ibid. **12**, 555 (1893).
[4]) Ibid. **13**, 191 (1894).

vorschreitet, so müßte auch das scheinbare molekulare Leitvermögen des gelösten Salzes mit vorschreitender Verdünnung abnorm steigen, das Gefälle

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = \Delta$$

müßte also zu groß ausfallen.

Dasselbe müßte eintreten, wenn durch die Hydrolyse des gelösten Salzes eine starke Base und eine schwache Säure entsteht. Denn da nimmt die Säure an der Stromleitung nicht teil, während die gut leitende Basis infolge der großen Beweglichkeit des Hydroxylions die Leitfähigkeit abnorm erhöht.

Für beide Fälle lassen sich Beispiele aus den Messungen von Ley[1]) entnehmen. Das nachweislich hydrolysierte Uranylnitrat $[UO_2(NO_3)_2]$ besitzt ein zu hohes Gefälle des Leitvermögens:

$$\Delta = 36{\cdot}3$$

offenbar infolge der progressiven Abspaltung der gut leitenden Salpetersäure.

Das Lanthanchlorid ($LaCl_3$) hat das vollkommen normale Gefälle

$$\Delta = 26$$

während das Azetat desselben Metalles das viel zu große Gefälle

$$\Delta = 42$$

zeigt.

Ist die Säure sowohl als die Base, die infolge der Hydrolyse entstehen, schwach, so wird sich das scheinbare molekulare Leitvermögen des gelösten Salzes mit steigender Verdünnung nur wenig ändern; denn die Säure sowohl als die Basis nehmen in keinem wesentlichen Ausmaße an der Stromleitung teil, während der Dissoziationsgrad des gelösten Salzes zwar mit steigender Verdünnung steigt, aber wegen der mit steigender Verdünnung vorschreitenden Hydrolyse des Salzes auch die Anzahl der an der Stromleitung teilnehmenden Salzmolekeln stetig fällt. Dieser Fall tritt z. B. für das Anilinazetat ein, dessen molekulares Leitvermögen mit steigender Verdünnung nur wenig zunimmt.

Das Verdünnungsgesetz von Ostwald.

Die Gleichgewichtsbedingung von Planck:

$$\nu \lg C + \nu_1 \lg C_1 + \nu_2 \lg C_2 + \ldots = \frac{\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \ldots}{R}$$

läßt sich, wenn wir die rechte Seite derselben gleich lg K setzen, auf die Form bringen:

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots = K$$

Ändern sich die Temperatur und der Druck nicht, so ist die rechte Seite dieser Gleichung eine Konstante.

Betrachten wir nunmehr die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten, von dem wir im Sinne der uns augenblicklich beschäftigenden Theorie voraussetzen, daß er zum Teil in seine Ionen zerfallen ist. Bezeichnen wir die Konzentration der unzersetzten Molekeln mit C_0, die der Kationen mit C_1 und die der Anionen mit C_2, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den unzersetzten Molekeln und den freien Ionen:

$$\frac{C_0}{C_1 C_2} = \text{const.}$$

oder, da offenbar die Konzentration der Kationen gleich der der Anionen sein muß:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **30**, 193 (1899).

$$\frac{C_0}{C_1^2} = \text{const.}$$

solange der Druck und die Temperatur sich nicht ändern.

Setzen wir für die Konzentrationen ihre Werte:

$$C_0 = \frac{n_0}{n + n_0 + 2\,n_1},\; C_1 = \frac{n_1}{n + n_0 + 2\,n_1}$$

ein, so ergibt sich

$$\frac{n_0}{n_1^2}(n + n_0 + 2\,n_1) = \text{const.}$$

Nun ist aber wegen der vorausgesetzten sehr großen Verdünnung der Lösung n_0 und $2\,n_1$ sehr klein im Vergleich zu n, d. h. der Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln, wir können unserer Gleichgewichtsbedingung daher die Form geben:

$$\frac{n_0}{n_1^2}\,n = \text{const.}$$

Die n Molekeln Wasser enthalten n_0 unzersetzte Molekeln, n_1 in ihre Ionen zerspaltene Molekeln des Elektrolyten, im ganzen also $n_0 + n_1$ Molekeln des Elektrolyten. Bezeichnen wir das Volum der Lösung, das eine Grammolekel des Elektrolyten aufgelöst enthält, mit v, so können wir das letztere dem Bruch:

$$\frac{n}{n_0 + n_1}$$

proportional oder

$$n = \beta\, v\, (n_0 + n_1)$$

setzen, wo β eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Wir erhalten demnach für unsere Gleichgewichtsbedingung den Ausdruck:

$$\frac{n_0}{n_1^2}(n_0 + n_1)\,v = \text{const.}$$

Nun ist nach Arrhenius:

$$n_0 = (n_0 + n_1)\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)$$

$$n_1 = (n_0 + n_1)\,\frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

wenn λ das der Verdünnung v, $\lambda\infty$ wieder das unendlich großer Verdünnung entsprechende molekulare Leitvermögen des binären Elektrolyten bezeichnet. Setzen wir diese Werte ein, so kommt:

$$\frac{1 - \frac{\lambda}{\lambda\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^2}\,v = \text{const.}$$

oder:

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^2}{v\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)} = \text{const.}$$

Bei dem Versuch, dieses zuerst von Ostwald[1]) abgeleitete Gesetz experimentell zu prüfen, sind die stark dissoziierten Elektrolyte von vorneherein auszuschließen. Der Bruch

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 2, 36 (1888).

$$\frac{\lambda}{\lambda\infty} = \gamma$$

gibt, wie wir gesehen haben, nur für sehr verdünnte Auflösungen der Ionen, in denen die Beweglichkeiten derselben als von der Konzentration unabhängig betrachtet werden können, ein verläßliches Maß für den Dissoziationsgrad. Es hat sich denn auch das Ostwaldsche Gesetz in der obigen Form nur für schwach dissoziierte Elektrolyte bestätigt, hier aber in einem Umfange, der jeden Zufall als gänzlich ausgeschlossen erscheinen läßt. So fand Ostwald[1]) für Essigsäure ($\lambda\infty = 382$)

v	λ	$\gamma \times 10^2$	$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} \times 10^2$
32	9·2	2·38	0·00182
64	12·9	3·33	0·00179
128	18·1	4·68	0·00179
256	25·4	6·56	0·00180
512	34·3	9·14	0·00180
1024	49·0	12·66	0·00177

Ebenso ergab sich für Oxysalizylsäure (1. 2. 3, COOH = 1) ($\lambda\infty = 372$)

v	λ	$\gamma \times 10^2$	$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} \times 10^2$
64	89·7	23·6	0·114
128	119·9	31·6	0·114
256	156·7	41·3	0·113
512	199·3	52·6	0·114
1024	245·2	64·7	0·116
2048	288·2	76·0	0·117

In gleicher Weise hat sich die Formel für eine große Anzahl schwach dissoziierter Säuren bestätigt, so daß an ihrer inneren Begründung nicht gezweifelt werden kann.

Aus der ersten Form des Ostwaldschen Gesetzes

$$\frac{\lambda\infty\,(\lambda\infty - \lambda_v)}{\lambda_v^2}\, v = \text{const.}$$

folgt, da für schwächere Säuren $\lambda\infty\,(\lambda\infty - \lambda_v)$ sehr angenähert konstant ist, daß

$$\lambda_v^2 = v \text{ const.}$$

sein muß. Die Leitvermögen müssen also angenähert den Quadratwurzeln der Volumina proportional sein. Auch diese Folgerung der Theorie steht mit der Erfahrung in vollkommenem Einklang. Aus den obigen Daten für Essigsäure folgt:

$$\frac{9{\cdot}2}{18{\cdot}1} = \sqrt{\frac{32}{128}} = \frac{1}{2}$$

Das Leitvermögen für $v = 32$ sollte also 9·05 betragen, während 9·2, also ein nahe übereinstimmender Wert gefunden wurde. Ebenso sollte:

$$\frac{9{\cdot}2}{34{\cdot}3} = \sqrt{\frac{32}{512}} = \frac{1}{4}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 3, 170; 241; 369 (1889); vgl. auch van 't Hoff und Reicher, Ibid. 2, 777 (1888).

sein, eine Beziehung, die genau erfüllt sein würde, wenn für v = 32 das Leitvermögen 8·6 gefunden worden wäre.

Sucht man für die verschiedenen Säuren die Verdünnungen auf, bei welchen die auf den Maximalwert als Einheit bezogenen Leitvermögen gleich groß sind, so findet man, da die Werte $\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$ dieselben sein sollen:

$$c_1 : c_2 : c_3 : \ldots\ldots = v_1 : v_2 : v_3 : \ldots\ldots$$

d. h. die gesuchten Verdünnungen müssen in einem konstanten, von der chemischen Zusammensetzung der verglichenen Säuren abhängigen Verhältnis zu einander stehen. Auch diese Beziehung hat das ausgedehnte von Ostwald erbrachte Beobachtungsmaterial vollkommen bestätigt. Ameisensäure und Buttersäure haben z. B. stets gleiches Leitvermögen, wenn die letztere sechzehnmal verdünnter ist als die erstere:

Ameisensäure		Buttersäure	
v	λ	v	λ
32	31·2	512	31·5
64	43·2	1024	43·3
etc.		etc.	

Für die wässerigen Lösungen schwacher basischer Elektrolyte ist das Ostwaldsche Gesetz zuerst durch Bredig[1]) bestätigt worden. Derselbe fand z. B.:

Ammoniak ($\lambda\infty = 252$)

v	λ	100 γ	100 k
8	3·4	1·35	0·0023
16	4·8	1·88	0·0023
32	6·7	2·65	0·0023
64	9·5	3·76	0·0023
128	13·5	5·33	0·0023
256	18·2	7·54	0·0024

Propylamin ($\lambda\infty = 220$)

v	λ	100 γ	100 k
8	13·2	5·94	0·047
16	18·7	8·45	0·049
32	25·6	11·60	0·047
64	35·4	16·00	0·048
128	47·8	21·60	0·047
256	62·8	28·80	0·046

Später haben Goldschmidt und Salcher[2]) das Gesetz für eine Reihe von Aminen bestätigt.

Nach den Messungen von Godlewski[3]) gilt das Ostwaldsche Gesetz entgegen früheren Angaben auch für die alkoholischen Lösungen schwach dissoziierter Säuren.

Das Gesetz:
$$\frac{\gamma^2}{v\,(1-\gamma)} = K$$
kann, da in den alkoholischen Lösungen der Dissoziationsgrad sehr klein ist, also $1-\gamma$ sehr angenähert den Wert 1 hat, in der Gestalt geschrieben werden

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 289 (1894).
[2]) Ibid. **29**, 89 (1899).
[3]) Bullet. internat. Acad. de Cracovie, Juin 1904, 239.

$$\frac{\gamma^2}{v} = k \text{ oder } \frac{\lambda^2}{v} = k\lambda^2\infty$$

Man umgeht dadurch den für absolut alkoholische Lösungen nur schwer zu bestimmenden Wert des auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögens.

Bei 18° C fand Godlewski z. B. für die in absolutem Alkohol aufgelöste Salizylsäure:

v	$\lambda \times 10^3$	$\frac{\lambda^2}{v} \times 10^6$
8	46·3	268
16	65	264
32	91·4	267
64	130	265
128	184	265

In derselben Ausdehnung bestätigte sich das Gesetz für die in absolutem Alkohol aufgelöste Cyanessigsäure, Bromessigsäure, Chloressigsäure und die Orthonitrobenzoësäure. Sehr schwach dissoziierte Säuren und sehr verdünnte Lösungen entziehen sich der Prüfung, da das Leitvermögen des Lösungsmittels störend eingreift.

Auch für die wässerig-alkoholischen Lösungen der Salizylsäure, der Cyanessigsäure sowie der Bromessigsäure bestätigte sich das Gesetz ausgezeichnet. So erhielt Godlewski, um einige Beispiele anzuführen, für Salizylsäure:

Alkohol 10% ($\lambda\infty = 257$)

v	λ	$\gamma \times 10^2$	$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} \times 10^5$
64	56·4	21·9	96·2
128	74·9	29·1	95·1
256	99·9	38·7	95·5
512	127	49·5	94·3
1024	157	61·2	94

Alkohol 40% ($\lambda\infty = 133$)

v	λ	$\gamma \times 10^2$	$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} \times 10^5$
32	12·77	9·6	31·9
64	17·45	13·1	31·0
128	24·24	18·2	31·8
256	32·72	24·6	31·4
512	44·11	33·1	32·1
1024	57·12	43·0	31·6
2048	72·22	54·3	31·5

Alkohol 80% ($\lambda\infty = 61·5$)

v	λ	$\gamma \times 10^2$	$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} \times 10^5$
32	1·458	2·37	1·80
64	2·047	3·33	1·79
128	2·87	4·66	1·78
256	3·98	6·47	1·75
512	5·55	9·00	1·74
1024	7·66	12·45	1·73

Das Gesetz hat sich also auch für diese Lösungen vortrefflich bestätigt.

Es kommt bei der Prüfung des Ostwaldschen Gesetzes die Unsicherheit, die Wert des auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögens anhaftet, sehr end in Betracht. Wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungs-sers sowie wegen der Verunreinigung der hoch verdünnten Lösungen durch die den Widerstandsgefäßen herrührenden Glasbestandteile werden die Leitvermögen letzteren Lösungen meist zu hoch ausfallen. Nun erhält man durch Differentiation Ausdruckes:

$$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} = k$$

h γ:

$$\frac{2\gamma - \gamma^2}{v(1-\gamma)^2} = \frac{dk}{d\gamma}$$

Je kleiner also γ ist, einen umso geringeren Einfluß wird ein Fehler in seiner timmung auf den Wert von k ausüben. Es kann daher für sehr kleine Werte γ selbst ein nicht unbeträchtlicher Fehler bei der Bestimmung desselben ohne ßen Einfluß auf die Konstanz des Wertes von k sein, während schon für einen telstarken Elektrolyten geringe Fehler in dem Werte von γ für die Konstante k hängnisvoll werden.

Rothmund und Drucker[1]) haben das Leitvermögen der Pikrinsäure in ver-ieden verdünnten Lösungen bei 25° C gemessen. Nimmt man für die Säure unter nützung der von Noyes und Sammet ermittelten Beweglichkeit des Wasserstoff-es ($u_H = 364{\cdot}9$) den Wert für das unendlicher Verdünnung entsprechende Leit-rmögen zu

$$\lambda\infty = 400$$

, so ergeben sich die folgenden Zahlen:

v	λ	γ	k
32	340·1	0·850	0·150
64	350·1	0·875	0·096
128	354·1	0·885	0·053
256	362·9	0·907	0·035
512	366·9	0·917	0·020
1024	370·4	0·926	0·011

Hier scheint also das Ostwaldsche Gesetz ganz zu versagen und doch haben die beiden genannten Forscher die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für die Pikrinsäure auf einem anderen Wege nachweisen können.

Verteilt man eine Substanz zwischen zwei in einander unlöslichen Lösungs-mitteln, so wird sich zwischen den beiden Phasen ein Gleichgewicht herstellen. Die Bedingung für dieses Gleichgewicht ist

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n_1'} \delta n_1' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 = 0.$$

Sind nun beide Phasen verdünnte Lösungen, so ist

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n_1'} = \varphi_1' - R \lg C_1' \text{ und } \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - R \lg C_1$$

Unsere Gleichgewichtsbedingung wird daher:

$$(\varphi_1' - R \lg C_1')\, \delta n'_1 + (\varphi_1 - R \lg C_1)\, \delta n_1 = 0$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **46**, 827 (1903).

Hat die zu verteilende Substanz in den beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht, so muß

$$\delta n'_1 = - \delta n_1$$

sein, so daß unsere Gleichgewichtsbedingung übergeht in:

$$\left(\varphi_1' - \varphi_1 - R \lg \frac{C_1'}{C_1}\right) \delta n'_1 = o$$

oder

$$\lg \frac{C_1'}{C_1} = \frac{\varphi_1' - \varphi_1}{R}$$

Da die rechte Seite dieser Gleichung nur von der Temperatur und dem Druck abhängt, so wird dieselbe konstant sein, solange die Temperatur und der Druck konstant bleiben. Das Verteilungsgleichgewicht ist dann also dadurch charakterisiert, daß die Konzentrationen des zu verteilenden Körpers in den beiden Lösungsmitteln in einem konstanten Verhältnis zu einander stehen müssen.

Dieser Satz — der sogenannte Nernstsche Verteilungssatz — gilt für jede in der Lösung enthaltene Gattung von Molekeln.

Verteilen wir also z. B. die Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol, so müssen, da die Säure in Benzol keine Spaltung in ihre Ionen erleidet, die Konzentrationen der nicht dissoziierten Molekeln in der wässerigen Lösung und in der Benzollösung in einem konstanten Verhältnis zu einander stehen. Rothmund und Drucker haben derartige Verteilungsversuche für Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol ausgeführt. Da sie durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung den Nachweis dafür erbringen konnten, daß der in Benzol aufgelösten Pikrinsäure das normale Molekulargewicht zukommt, so ist der Verteilungssatz in der obigen einfachen Gestalt anwendbar.

Bezeichnen wir mit

C die Gleichgewichtskonzentration der Säure in der wässerigen Lösung,
C′ die Gleichgewichtskonzentration der Säure in der Benzollösung,

so ergeben sich die folgenden koordinierten Werte:

C	C′	$\frac{C}{C'}$
0·03342	0·1772	0·1887
0·02759	0·1235	0·2234
0·01994	0·06996	0·2850
0·01701	0·05225	0·3255
0·01357	0·03453	0·3930
0·01011	0·01993	0·5071
0·00911	0·01647	0·5544
0·00701	0·01011	0·7023
0·003273	0·002248	1·455
0·002079	0·000932	2·229

Bezeichnen wir nun die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln in der wässerigen Phase mit C_0, die der nicht dissoziierten Molekeln in der Benzolphase mit C_0', so muß nach dem Nernstschen Satz

$$\frac{C_0}{C^{0\prime}} = K$$

sein und für eine anders konzentrierte wässerige Lösung

$$\frac{c_0}{c_0{}'} = K$$

Für C_0' und c_0', können wir ohneweiteres die Gesamtkonzentrationen einsetzen, da die Pikrinsäure in Benzol keine Spaltung in freie Ionen erleidet.

Es betrage nun die Konzentration der Ionen in den beiden verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen C_1, beziehlich c_1, so ist

$$C_1 = C - C_0 \text{ und } c_1 = c - c_0$$

wenn C und c die Gesamtkonzentrationen der beiden wässerigen Lösungen angeben. Nach dem Ostwaldschen Gesetz müßte dann:

$$\frac{(C - C_0)^2}{C_0} = \frac{(c - c_0)^2}{c_0}$$

sein. Setzen wir ferner gemäß dem Verteilungssatz

$$\frac{C_0}{c_0} = \frac{C'}{c'} = \alpha$$

wo α also das Verhältnis der Konzentrationen der Pikrinsäure in den beiden mit unseren wässerigen Lösungen im Verteilungsgleichgewicht stehenden Benzollösungen bezeichnet, so erhalten wir:

$$C_0 = \frac{C\sqrt{\alpha} - c\alpha}{\sqrt{\alpha} - 1}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung könnte man dann für eine Lösung unter Benützung der entsprechenden Werte von C, c und α die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln berechnen. Ist dieser Wert aber für eine Lösung berechnet, wobei die befriedigende Übereinstimmung, die Rothmund und Drucker bei Benützung verschiedener Werte von c und α erhielten, für das Zutreffen der beiden angewendeten Gesetze spricht, so kann man ihn für alle Lösungen berechnen. Es ist auf diese Weise möglich, für die einzelnen bei den Verteilungsversuchen benützten Lösungen die Dissoziationsgrade und mit Hilfe der letzteren die Dissoziationskonstante zu berechnen. Es ergaben sich so für die Gesamtkonzentrationen C die folgenden Dissoziationskonstanten:

C	K	C	K
0·03342	0·173	0·01011	0·149
0·02759	0·139	0·00911	0·142
0·01994	0·148	0·00701	0·152
0·01701	0·143	0·003273	0·155
0·01357	0·145	0·002079	0·143

Vergleichen wir nun die mit Hilfe dieser Dissoziationskonstante berechneten Dissoziationsgrade (γ_1) mit den aus dem Leitvermögen unter Benützung des Wertes

$$\lambda\infty = 400$$

berechneten (γ), so erhalten wir:

v	γ	γ_1
32	0·850	0·859
64	0·875	0·921
128	0·885	0·956
256	0·907	0·976
512	0·917	0·981
1024	0·926	0·994

Die unter γ verzeichneten Dissoziationsgrade sind also wesentlich kleiner als die unter γ_1 tabellierten, das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist also

offenbar zu hoch angenommen worden, worauf ja auch der rapide Abfall der unter Benützung der ersteren Werte berechneten Dissoziationskonstanten hinwies.

Daß die Abweichungen einiger mittelstarker Elektrolyte von dem Ostwaldschen Gesetz scheinbare sind, die durch einen Fehler in dem maximalen Leitvermögen bedingt sind, und zwar durchaus in den Sinne, daß das letztere zu hoch angenommen wurde, hat Drucker[1]) sehr wahrscheinlich gemacht.

Die Dichloressigsäure fügte sich nach den Messungen von Euler[2]) nicht dem einfachen Gesetz und auch aus den von Drucker bei 18° C ermittelten Leitvermögen ließ sich mit dem gewöhnlich angenommenen Wert

$$\lambda\infty = 351$$

keine Dissoziationskonstante berechnen. Reduziert man nun den Wert von $\lambda\infty$ um etwa 2%, d. h. setzt man

$$\lambda\infty = 345$$

so trifft für die verdünnteren Lösungen das Ostwaldsche Gesetz zu:

N	λ	γ	k
0·1539	168·2	0·488	0·0718
0·07695	206·5	0·599	0·0690
0·03848	240·0	0·695	0·0612
0·01924	271·3	0·786	0·0557
0·00962	297·0	0·861	0·0513
0·00481	317·4	0·920	0·0510
0·00240	329·5	0·957	0·0515

Dieselben Verhältnisse ergeben sich bei der Trichloressigsäure: man muß das Leitvermögen für unendliche Verdünnung von 348 auf 342 reduzieren, um Übereinstimmung mit dem Ostwaldschen Gesetz zu erzielen:

N	λ	γ	k
0·1331	293·5	0·856	0·68
0·06655	308·0	0·901	0·55
0·03328	319·7	0·936	0·46
0·01664	328·6	0·963	0·42
0·00832	334·6	0·980	0·40

In diesen Tabellen bezeichnet N die Anzahl der von 1000 *gr* Wasser gelösten Mole der betreffenden Säuren.

Genau dasselbe trifft, wie Jahn[3]) gezeigt hat, für die stark dissoziierten Alkalisalze zu. Berechnet man z. B. aus den von Kohlrausch für das molekulare Leitvermögen des Kaliumchlorides ermittelten Werten die Konzentration der Ionen (n_1), indem man für $\lambda\infty$ das Leitvermögen einer 0·0001 normalen Lösung (129·07) ansetzt, so ergibt sich:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·1	0·08680	0·571
0·05	0·04484	0·390
0·02	0·01859	0·245
0·01	0·009486	0·175
0·005	0·004819	0·128
0·002	0·001957	0·0895
0·001	0·0009866	0·0726

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **49**, 563 (1904).
[2]) Ibid. **21**, 267 (1896).
[3]) Ibid. **50**, 129 (1904).

Auch hier genügt die Reduktion des maximalen Leitvermögens um einen sehr kleinen Betrag ($\lambda_\infty = 127{\cdot}65$), um wenigstens die verdünntesten Lösungen unter das Gesetz zu beugen:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·01	0·009591	0·225
0·005	0·004873	0·187
0·002	0·001979	0·187

Dasselbe findet sich für sämtliche stark dissoziierte Salze.

Also die von Ostwald von allem Anfang an geäußerte Ansicht, daß die stark dissoziierten Elektrolyte in ihren verdünnten Lösungen dem Zustande vollkommener Dissoziation in ihre Ionen bereits so nahe sind, daß die Versuchsfehler bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades zu große sind, um eine Dissoziationskonstante berechnen zu können, hat in einer Beziehung das Richtige getroffen. Aber es kann das nicht der einzige Grund für die Abweichungen der stark dissoziierten Elektrolyte von dem Ostwaldschen Gesetze sein, denn auch die in Methyl- oder Äthylalkohol aufgelösten Salze folgen dem in Frage stehenden Gesetze durchaus nicht, obgleich sie in diesen Lösungen wesentlich schwächer dissoziert sind als in ihren wässerigen Lösungen. So fand Völlmer[1]) für die alkoholischen Lösungen von Kaliumjodid und Natriumjodid:

Kaliumjodid

$N \times 10^4$	$K \times 10^2$		$N \times 10^4$	$K \times 10^2$	
371	1·73	in Äthylalkohol	177	5·18	in Methylalkohol
37·1	0·61		17·6	1·98	
3·71	0·52		5·57	1·11	
1·173	0·65		1·76	0·53	

Natriumjodid

$N \times 10^4$	$K \times 10^2$		$N \times 10^4$	$K \times 10^2$	
1152	4·43	in Äthylalkohol	245	5·29	in Methylalkohol
364	2·57		24·5	1·67	
35·7	0·95		7·75	0·86	
3·57	0·33		2·45	0·55	

In diesen Tabellen bezeichnet N die in einem Liter der Lösung enthaltene Anzahl der Grammolekulargewichte der beiden Jodide.

Die Frage, weshalb die stark dissoziierten Elektrolyte nicht demselben Verdünnungsgesetz gehorchen wie die schwach dissoziierten, ist lange und von den verschiedensten Gesichtspunkten aus diskutiert worden.

Der Umstand, daß der Bruch $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ für die stark dissoziierten Elektrolyten kein verläßliches Maß des Dissoziationsgrades liefert, kann die groben Abweichungen von dem Verdünnungsgesetz nicht erklären, denn auch die mit Hilfe des van 't Hoffschen Gesetzes aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenkonzentrationen fügen sich dem Ostwaldschen Gesetz durchaus nicht. Gemäß dem van 't Hoffschen Gesetz liefert uns die Gefrierpunktserniedrigung den Quotienten aus der Gesamtanzahl der gelösten Molekeln dividiert durch die Anzahl der vorhandenen Wassermolekeln. Gesetzt nun, die Analyse der Lösung habe ergeben, daß „n" Molekeln Wasser „N" Molekeln des gelösten Elektrolyt enthalten. N ist dann gleich der Anzahl der nicht dissoziierten Molekeln (n_0) vermehrt um die Anzahl der

[1]) Wiedemann, Annalen 52, 328 (1894).

in ihre Ionen zerfallenen Molekeln (n_1) und für einen binären Elektrolyten w
die Gesamtanzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln:

$$n_0 + 2\ n_1$$

da jede dissoziierte Molekel zwei Ionen liefert. Nun ist aber offenbar:

$$n_0 = N - n_1$$

die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechenbare Gesamtanzahl der gelös
Molekeln würde demnach betragen

$$N + n_1$$

Da N bekannt ist, ließe sich demnach n_1 berechnen. Berechnet man
unter Benützung dieses Ansatzes aus den Ergebnissen der kryoskopisc
Messungen von Loomis[1]) die Konzentrationen der Ionen für einige binäre El
trolyte, so ergibt sich das folgende:

Kaliumchlorid

N	Δ	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·01	0·0360	0·00941	0·149
0·02	0·0709	0·01822	o·187
0·03	0·1055	0·02687	0·231
0·035	0·1235	0·03158	0·291
0·05	0·1749	0·04429	0·343
0·10	0·3445	0·08572	0·515

Abegg fand für dasselbe Salz:

0·0237	0·0832	0·0212	0·180
0·0354	0·1238	0·0313	0·239
0·0469	0·1625	0·0407	0·267
0·0583	0·2013	0·0502	0·311
0·0697	0·2384	0·0588	0·817

Natriumchlorid (Loomis)

0·01	0·0367	0·00974 (?)	0·365 (?)
0·02002	0·0719	0·01866	0·256
0·03004	0·1068	0·02738	0·282
0·04005	0·1417	0·03611	0·331
0·05007	0·1765	0·04484	0·384
0·06009	0·2117	0·05372	0·453
0·07014	0·2457	0·06195	0·469
0·08017	0·2801	0·07039	0·507
0·09022	0·3145	0·07882	0·545
0·1003	0·3484	0·08699	0·570

Dasselbe ergibt sich für die sämtlichen bisher durchgemessenen binären El
trolyte. Der Bruch

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}$$

der einen konstanten Wert haben sollte, steigt mit steigender Konzentration
Lösung.

Nun hängen aber die sämtlichen Gesetze, die augenblicklich unter Prüf
stehen, derartig untereinander zusammen, daß die Gültigkeit des einen die

[1]) Wiedemann, Annalen 51, 500 (1894); 57, 495 (1896).

anderen notwendig bedingt und umgekehrt. Die beiden uns augenblicklich beschäftigenden Sätze sind ja nichts anderes als spezielle Fälle von Gleichgewichtsbedingungen, die von ein und derselben allgemeinen Gleichgewichtsbedingung hergeleitet sind. Wenn also die mit Hilfe der van 't Hoffschen Gefrierformel abgeleiteten Ionenkonzentrationen für die verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte dem Ostwaldschen Gesetz nicht genügen, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daß die einfache Plancksche Gleichgewichtsbedingung, in der die beiden genannten Gesetze wurzeln, in unserem Falle nicht mehr anwendbar ist und daß wir auf die erweiterte Jahnsche Gleichgewichtsbedingung, welche die Wechselwirkung zwischen den gelösten Massenteilchen berücksichtigt, zurückgreifen müssen.

Wir haben nun aber in der verdünnten Auflösung eines binären Elektrolyten dreierlei Arten verschiedener Massenteilchen zu unterscheiden: die nicht dissoziierten Molekeln, die freien Kationen und die freien Anionen. Was die Wechselwirkung der nicht dissoziierten Molekeln untereinander anlangt, so können wir in verdünnten Lösungen dieselbe als unendlich klein vernachlässigen, da ja, wie wir gesehen haben, für die verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten die einfachen van 't Hoffschen Gesetze, die der Wechselwirkung der gelösten Massenteilchen untereinander keine Rechnung tragen, mit sehr großer Annäherung gültig sind. Wir hätten dann also, solange wir die Theorie auf verdünnte Lösungen beschränken, die Wechselwirkung der freien Ionen untereinander sowie die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln zu berücksichtigen.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen mögen sich die nicht indizierten Größen auf das Lösungsmittel beziehen, der Index 0 beziehe sich auf die nicht dissoziierten Molekeln, der Index 1 auf die freien Kationen und der Index 2 auf die freien Anionen. Die für das Gleichgewicht charakteristische Funktion nimmt dann, wenn man die Wechselwirkung zwischen den nicht dissoziierten Molekeln vernachlässigt, die Gestalt an: [1])

$$\Phi = n(\varphi - R \lg C) + n_0(\varphi_0 - R \lg C_0) + n_1(\varphi_1 - R \lg C_1) +$$
$$+ n_2(\varphi_2 - R \lg C_2) + \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^2}{n}\varphi_{22} + 2\frac{n_0 n_1}{n}\varphi_{01} + \frac{2 n_0 n_2}{n}\varphi_{02} +$$
$$+ 2\frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12}$$

Die doppelt indizierten Größen φ hängen ab von der Wechselwirkung der betreffenden gelösten Massenteilchen: φ_{11} bez. φ_{22} von der Wechselwirkung der Kationen bez. der Anionen, φ_{12} von der Wechselwirkung der Kationen und der Anionen unter einander. φ_{01} normiert die Wechselwirkung zwischen den Kationen und den nicht dissoziierten Molekeln, φ_{02} die Wechselwirkung zwischen den Anionen und den nicht dissoziierten Molekeln. Sämtliche Größen „φ" hängen nur von der Temperatur und dem Druck ab, sind dagegen von den Größen „n" vollkommen unabhängig.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln eines in verdünnter Auflösung befindlichen binären Elektrolyten ist dann:

$$\nu_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = 0$$

und zwar ist:

$$\nu_0 = -1;\ \nu_1 = \nu_2 = +1;\ n_1 = n_2;$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung:

[1]) Jahn, Zeitschr. für physik. Chemie 41, 257 (1902).

$$R \lg \frac{C_1^2}{C_0} = \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0 + 2\left(\frac{n_0}{n} - \frac{n_1}{n}\right)(\varphi_{01} + \varphi_{02}) +$$
$$+ \frac{2\,n_1}{n}(\varphi_{11} + 2\,\varphi_{12} + \varphi_{22})$$

Setzen wir:

$$\frac{1}{R}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0) = \lg k$$
$$\frac{2}{R}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) = a$$
$$\frac{2}{R}(\varphi_{11} + 2\,\varphi_{12} + \varphi_{22}) = b$$

so geht die Gleichung für die Dissoziationsisotherme über in:

$$\lg \frac{C_1^2}{C_0} = \lg k + a\left(\frac{n_0}{n} - \frac{n_1}{n}\right) + b\,\frac{n_1}{n}$$

a und b sind Funktionen des Druckes, der Temperatur sowie der chemischen Zusammensetzung der gelösten Partikeln sowohl als des Lösungsmittels. a bestimmt die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln, b die Wechselwirkung der freien Ionen unter einander. Für verdünnte Lösungen, in denen n sehr groß gegen n_0 und n_1 ist, können wir mit hinreichender Annäherung setzen:

$$C_1 = \frac{n_1}{n} \text{ und } C_0 = \frac{n_0}{n} = \frac{N - n_1}{n}$$

wenn wir mit N die Gesamtanzahl der gelösten Molekeln des Elektrolyten bezeichnen. Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}\, e^{-\frac{aN}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K$$

e bezeichnet die Basis der natürlichen Logarithmen und K ist gleich nk zu setzen.

In der verdünnten Auflösung eines schwach dissoziierten Elektrolyten ist n_1 immer sehr klein, so daß in erster Annäherung

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}\, e^{-\frac{aN}{n}} = K$$

zu setzen wäre. Die einfache Gleichung der Dissoziationsisotherme, das sogenannte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, kann also selbst für schwach dissoziierte Elektrolyte nur dann zutreffen, wenn:

$$a = 0$$

also die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln verschwindend klein ist. Das trifft nun für die zahlreichen schwachen Elektrolyte, Säuren sowohl als Basen, für welche das Ostwaldsche Gesetz als gültig befunden worden ist, offenbar zu. Daraus darf man aber keineswegs folgern, daß für sämtliche Elektrolyte die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln verschwindend klein ist.

Solange der Druck und die Temperatur konstant sind, sind auch die Größen

$$K = n\,k;\ \frac{a}{n};\ \frac{b}{n}$$

Konstanten.

Aus den oben erörterten Gründen muß nun auch das van 't Hoffsche Gefrier-
tsgesetz für die stark dissoziierten Elektrolyte modifiziert werden. Führt man
rüher (p. 128) gegebene Betrachtung mit Hilfe der erweiterten Funktion Φ für
erdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten durch, so erhält man für das
chgewicht zwischen der verdünnten Auflösung und dem ausgefrorenen reinen
ngsmittel die Bedingung

$$\lg C = \lg\left(1 + \frac{N + n_1}{n}\right) = \frac{Q_0}{R T_0^2}(T_0 - T) + \frac{b}{2n^2} n_1^2 + \frac{a}{n^2}(N - n_1) n_1$$

sämtliche Buchstaben die früher erörterte Bedeutung haben. Entwickelt man
natürlichen Logarithmus auf der linken Seite dieser Gleichung in eine Reihe,
man mit dem quadratischen Gliede abbricht, so ergibt sich:

$$n_1\left(1 - \frac{N}{n} - \frac{a}{n} N\right) = \frac{Q_0}{R T_0^2}(T_0 - T) - N + \frac{N^2}{2n} +$$
$$+ \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{1}{n} + \frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)$$

Aus dieser in Bezug auf n_1 quadratischen Gleichung ließe sich dann die Kon-
tration der Ionen aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Gesamtkonzentra-
der Lösung berechnen, wobei über die beiden Konstanten $\frac{a}{n}$ und $\frac{b}{n}$ so zu ver-
en ist, daß die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Ionenkonzentra-
nen auch dem erweiterten Dissoziationsgesetz genügen.

Für hochverdünnte Lösungen von Kaliumchlorid berechneten wir früher mit
ilfe des Leitvermögens die Dissoziationskonstante

0·187

Setzt man nun für dieses Salz

$$\frac{a}{n} = -4; \quad \frac{b}{n} = -2$$

so berechnen sich aus den von Jahn ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen mit
Hilfe der erweiterten Gesetze die folgenden zusammengehörenden Werte:

N	Δ	n_1	$\frac{n_1^2}{N - n_1}$	$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{4N - 6n_1}$
0·3386	1·1311	0·1416	0·101	0·169
0·2586	0·8710	0·1289	0·128	0·166
0·2008	0·6800	0·1141	0·150	0·169
0·1505	0·5140	0·0970	0·176	0·179
0·1002	0·3470	0·0740	0·209	0·200
0·07576	0·2640	0·05930	0·214	0·203
0·05117	0·1799	0·04266	0·214	0·203
0·05043	0·1765	0·04159	0·196	0·187
0·04050	0·1426	0·03443	0·195	0·187
0·03777	0·1340	0·03278	0·215	0·206
0·03024	0·1071	0·02646	0·185	0·178
0·02540	0·0893	0·02254	0·178	0·172
				0·185

Für Kochsalz berechnet sich mit Hilfe des Leitvermögens ($\lambda\infty = 106{\cdot}85$) aus den Daten von F. Kohlrausch die Dissoziationskonstante:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·01	0·009541	0·198
0·005	0·004856	0·164
0·002	0·001976	0·163

Die erweiterten Gesetze ergeben aus den von Jahn ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen in dem Konzentrationsintervall von N = 0·301 bis N = 0·0252 die Dissoziationskonstante

$$0{\cdot}159$$

wenn man

$$\frac{a}{n} = -5; \quad \frac{b}{n} = -3$$

setzt.

In derselben Weise konnte Jahn aus seinen erweiterten Gesetzen bei geeigneter Wahl der beiden Konstanten $\frac{a}{n}$ und $\frac{b}{n}$ mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigungen die Dissoziationskonstanten, die sich aus dem Leitvermögen für hoch verdünnte Lösungen ergeben, für Lithiumchlorid, Cäsiumchlorid und Kaliumbromid berechnen.

Ein Widerspruch zwischen den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und der Theorie von Arrhenius besteht somit auch für die stark dissoziierten Elektrolyte nicht. Nur sind für die letzteren die Verhältnisse sehr viel verwickelter als für die schwach dissoziierten Elektrolyte, weil das Leitvermögen kein zuverlässiges Maß für den Dissoziationsgrad abgibt und die einfachen van 't Hoffschen Gesetze nicht anwendbar sind, solange es sich nicht um extrem verdünnte Lösungen handelt.

Das Ostwaldsche Gesetz, das erste, welches die Konzentration der Lösung eines Elektrolyten und das derselben entsprechende Leitvermögen in eine rationelle Beziehung zueinander brachte, hat neben dem großen theoretischen Interesse noch die praktische Bedeutung, daß man für die ihm gehorchenden Elektrolyte für jede Temperatur mit Hilfe einer Konstante, der sogenannten Dissoziationskonstante aus der Konzentration beziehlich dem Volum der Lösung, das ein Grammolekulargewicht des Elektrolyten aufgelöst enthält, den Dissoziationsgrad und bei Kenntnis des auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögens auch das molekulare Leitvermögen berechnen kann. Es ist nun als ein bemerkenswerter Fortschritt zu bezeichnen, daß durch die Bemühungen von Rudolphi[1]) und van 't Hoff[2]) empirische Formeln aufgefunden worden sind, welche für stark dissoziierte Elektrolyte die Abhängigkeit des molekularen Leitvermögens von der Konzentration in befriedigender Übereinstimmung darstellen. Bezeichnen wir wieder den Bruch $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ mit γ, so ist nach Rudolphi:

$$\frac{\gamma^2}{\sqrt{v}\,(1-\gamma)} = k$$

wo k eine von dem Volum unabhängige Konstante bezeichnet. Rudolphi wurde auf diese Formel durch seine Untersuchungen über das Leitvermögen des Silbernitrates in verschieden konzentrierten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen geführt. Es ergab sich:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **17**, 385 (1895).
[2]) Ibid. **18**, 300 (1895).

k.

v	t = 25° C	t = 40° C	t = 60° C
16 Liter . . .	1·00	1·03	1·11
32 „ . . .	1·08	1·18	1·15
64 „ . . .	0·96	1·07	1·14
128 „ . . .	1·03	1·05	1·16
256 „ . . .	1·05	1·19	1·16
512 „ . . .	1·07	1·27	1·15

Auch bei Durchrechnung der Versuchsdaten von F. Kohlrausch, Ostwald, annhals und anderen Beobachtern ergaben sich für das k sehr angenähert konnte Werte. Als Beispiel mögen zunächst die Messungen von Ostwald für die lorsäure hier angeführt werden (t = 25° C)

v	k	v	k
2	4·47	16	4·23
4	4·28	32	4·41
8	4·11	64	4·47

Für die Chloride der Alkalien ergeben sich nach den Messungen von Kohlusch die folgenden Konstanten für 18° C:

K Cl		Na Cl	
v	k	v	k
10	1·68	1	1·42
20	1·61	2	1·46
33·3	1·59	10	1·42
100	1·54	20	1·35
166·7	1·56	33·3	1·33
500	1·61	100	1·39
1000	1·54	500	1·50

Li Cl		(NH_4) Cl	
v	k	v	k
1	0·97	10	1·55
2	1·05	20	1·56
10	1·04	33·3	1·52
20	0·98	100	1·47
33·3	0·95	166·7	1·47
100	0·88	500	1·46
		1000	1·47

Auch für die Lösungen von Diäthylammoniumchlorid in Wasser sowie in ischungen von Wasser und Alkohol von verschiedener Konzentration hat sich die rmel von Rudolphi nach den Messungen von Walker und Hambly[1]) vorfflich bestätigt. Die Konstanten betrugen bei 25° C für Wasser-Alkoholgemische n p°/₀ Alkoholgehalt:

v	p = 0	p = 10·1	p = 30·7	p = 49·2	p = 72·0
10	0·93	0·86	0·72	0·51	0·30
20	0·93	0·89	0·77	0·51	0·30
40	0·95	0·90	0·76	0·53	0·32
80	0·99	0·94	0·74	0·53	0 33
160	0·98	0·95	0·74	0·57	0·35
320	1·06	0·94	0·72	0·54	0·35

[1]) Journal of the Chemic. Soc. 71, 61 (1897).

Die Dissoziationskonstante von Rudolphi ist für einige Säuren und von der Temperatur nahezu unabhängig. So findet man z. B. für Kaliumbrom

v	k_{18}	$k_{50\cdot3}$	k_{82}	$k_{99\cdot4}$
1	—	1·90	1·57	1·64
2	2·17	1·73	1·48	1·56
4	2·35	1·59	1·39	1·65
8	2·13	1·55	1·35	1·69
16	2·27	1·38	1·32	1·60
32	2·33	1·30	1·22	1·57

etc.

Ähnlich verhalten sich Natriumchlorid und Salzsäure. Für Kaliumc sowie für die Nitrate des Kalium und des Natrium ist eine deutliche Abnahn Konstante mit steigender Temperatur zu konstatieren.

Die von Rudolphi für einige der wichtigeren Elektrolyte berecl Konstanten sind:

	k		k		k
KCl	1·61	$NaCl$	1·42	$LiCl$	0·98
KBr	2·33	$NaBr$	1·47	$(NH_4)Cl$	1·51
KJ	2·02	NaJ	1·30	$MgSO_4$	0·08
$KClO_3$	1·45	$NaNO_3$	1·34	$ZnSO_4$	0·071
$KC_2H_3O_2$	1·19	$NaClO_3$	1·61	$CuSO_4$	0·051
		$NaClO_4$	1·55	$AgNO_3$	1·11

	k
HCl	4·57
HBr	6·27
HJ	5·82
$HClO_3$	4·33
$HClO_4$	5·01
$HBrO_3$	1·44
$HCyS$	4·81

van 't Hoff[1]) wies später darauf hin, daß man durch Abänderung der vo dolphi vorgeschlagenen Formel zu einem Ausdruck gelangt, der sich den achtungen noch etwas besser anschließt. van 't Hoff setzt:

$$\frac{\gamma^{\frac{3}{2}}}{(1-\gamma)\sqrt{v}} = k$$

Diese Formel stellt die Beobachtungen in der Tat mit großer Annäherun So ergibt sich aus den Messungsresultaten von Rudolphi für Silbernitrat be schiedenen Temperaturen:

	k				
v	t = 15° C	t = 30° C	t = 40° C	t = 50° C	t = 60° C
16	1·11	1·08	1·13	1·19	1·21
32	1·16	1·19	1·25	1·29	1·22
64	1·06	1·07	1·13	1·19	1·20
128	1·07	1·06	1·10	1·09	1·20
256	1·08	1·12	1·22	1·29	1·21
512	1·09	1·20	1·19	1·19	1·17

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 18, 300 (1895).

nd für Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen:

v	k t = 18° C	t = 50° C	t = 80° C	t = 100° C
2	4·41	4·10	4·26	4·13
4	4·87	4·13	4·35	4·26
8	4·43	3·92	4·17	3·93
16	4·72	3·93	4.41	3·88
32	5·29	4·07	4·96	4·34

Die Messungen von Sakurai[1]) über das Leitvermögen des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure lassen sich durch beide Formeln gleich gut darstellen:

v	k (nach Rudolphi)	k (nach van 't Hoff)
32	1·00	1·00
64	1·03	1·01
128	1·05	1·01
256	0·96	0·92
512	1·01	0·96

Die beiden besprochenen Formeln werden sehr gute Dienste leisten, solange es sich darum handelt, aus dem unendlicher Verdünnung entsprechenden Leitvermögen das Leitvermögen einer beliebig verdünnten Lösung zu berechnen. Für die Berechnung des Dissoziationsgrades sind die Formeln aber mit Vorsicht aufzunehmen, da der Bruch

$$\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

nur ein angenähertes Maß für den Dissoziationsgrad abgibt.

Die Dissoziationswärme der Elektrolyte.

Wir wollen nunmehr untersuchen, in welcher Richtung sich das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und dem unzersetzten Salz in der verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten verschiebt, wenn sich die Temperatur ändert.

Gemäß unserer Gleichgewichtsbedingung für einen binären Elektrolyten:

$$\lg \frac{C_o}{C_1^2} = \frac{\varphi_o - \varphi_1 - \varphi_2}{R}$$

ist, wenn wir für die Konzentrationen ihre Werte

$$C_o = \frac{n_o}{n} \text{ und } C_1 = \frac{n_1}{n}$$

einsetzen:

$$\lg n \frac{n_o}{n_1^2} = \frac{\varphi_o - \varphi_1 - \varphi_2}{R}$$

Durch partielle Differentiation dieser Gleichung nach der Temperatur erhalten wir:

$$\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial T} + \frac{1}{n_o}\frac{\partial n_o}{\partial T} - \frac{2}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial T} = \frac{u_o - u_1 - u_2 + p\,(v_o - v_1 - v_2)}{RT^2}$$

da ja, wie früher abgeleitet worden ist:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{u + pv}{T^2}$$

[1]) Chem. News 74, 277 (1896).

ist. Wir haben bei der Ausführung der Differentiation die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln als eine Funktion der Temperatur behandelt, da, wie J. J. van Laar[1]) hervorgehoben hat, die in dem Wasser vorhandenen komplexen Molekeln bei Änderung der Temperatur in einfache Molekeln zerfallen können oder vice versa je nach der Richtung der Temperaturänderung. Da nun aber in verdünnten Lösungen, für welche unsere Formeln überhaupt nur gelten, die Anzahl der vorhandenen Wassermolekeln sehr groß gegenüber der Anzahl der gelösten Molekeln sein muß, so kann

$$\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial T} \text{ gegenüber } \frac{1}{n_0}\frac{\partial n_0}{\partial T} \text{ und } \frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial T}$$

nur klein sein, so daß wir diese Größe ohne wesentlichen Fehler vernachlässigen können. Da ferner jedenfalls

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = -\frac{\partial n_1}{\partial T}$$

sein muß, insoferne für jedes verschwindende freie Ion eine nicht dissoziierte Molekel in der Lösung auftreten muß, da ferner der Zähler auf der rechten Seite unserer Gleichung nach dem ersten Hauptsatze nichts anderes ist als die in Erg gemessene Wärmemenge, welche bei der Entstehung einer unzersetzten Molekel aus je einem Kation und Anion absorbiert wird, d. h. die bei der Dissoziation einer Molekel in ihre freien Ionen entwickelte Wärmemenge, so erhalten wir:

$$\frac{Q}{RT^2} = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{2}{n_1}\right)\frac{\partial n_0}{\partial T}$$

In dieser Formel bezeichnet:

Q die in Erg gemessene Wärmemenge, die bei der Dissoziation der unzersetzten Molekeln eines binären Elektrolyten in ihre freien Ionen entwickelt wird,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
n_0 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen unzersetzten Molekeln,
n_1 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen freien Kationen,
$\frac{\partial n_0}{\partial T}$ die Zunahme der Anzahl der unzersetzten Molekeln bei 1° Temperatursteigerung.

Aus dieser Formel lassen sich einige wichtige Schlüsse ziehen. Ist $Q > 0$, so muß auch, da n_0 und n_1 positive Größen sind,

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} > 0$$

sein. Wird also bei der Dissoziation des unzersetzten binären Elektrolyten in seine freien Ionen Wärme entwickelt, so steigt die Anzahl der unzersetzten Molekeln mit steigender Temperatur, der Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten geht dann also mit steigender Temperatur zurück. Ist $Q < 0$, so muß auch

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} < 0 \text{ also } \frac{\partial n_1}{\partial T} > 0$$

sein, wird also bei der Dissoziation des unzersetzten Elektrolyten Wärme absorbiert, so steigt der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur. Ist endlich $Q = 0$, so ist auch

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **24**, 608 (1897).

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = - \frac{\partial n_1}{\partial T} = 0$$

Tritt also bei der Dissoziation des Elektrolyten keinerlei Wärmetönung auf, so ist der Dissoziationsgrad desselben von der Temperatur unabhängig.

Für schwach dissoziierte Elektrolyte können wir setzen:

$$n_0 = (n_0 + n_1)\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)$$

$$n_1 = (n_0 + n_1)\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)$$

also:

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = (n_0 + n_1)\,\frac{\lambda\,\frac{\partial \lambda\infty}{\partial T} - \lambda\infty\,\frac{\partial \lambda}{\partial T}}{\lambda\infty^2}$$

da $n_0 + n_1$, d. h. die Gesamtanzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln des Elektrolyten in unserem Falle konstant ist.

Setzen wir diese Werte in unsere Formel ein, so erhalten wir:

$$Q = RT^2\,\frac{2\lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda\infty}\,\frac{\partial\lambda\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda}\,\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)$$

Wollen wir die Dissoziationswärme in Grammkalorien messen, so haben wir die rechte Seite dieser Gleichung mit 419×10^5 zu dividieren. Setzen wir gleichzeitig für R seinen Zahlenwert $(831{\cdot}5 \times 10^5)$ ein, so erhalten wir für die in Grammkalorien gemessene Dissoziationswärme einer Grammolekel des binären Elektrolyten in seine freien Ionen:

$$W = 1{\cdot}98\,T^2\,\frac{2\lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda\infty}\,\frac{\partial\lambda\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda}\,\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right) \text{ Kal.}$$

Nach den Messungen von Arrhenius[1]) betragen die in großen Kalorien (1 Kal. = 1000 Kal.) gemessenen Dissoziationswärmen einiger Säuren bei 35° C:

Essigsäure	+ 0·386 Kal.
Propionsäure	+ 0·557
Buttersäure	+ 0·935
Dichloressigsäure	+ 2·893
Flußsäure	+ 3·549
Unterphosphorige Säure . .	+ 4·301

Wir haben früher hervorgehoben, daß bei der Neutralisation einer starken, vollkommen dissoziierten Basis mit einer starken vollkommen dissoziierten Säure zu einem vollkommen dissoziierten Salz nur die Wärmetönung auftreten könnte, die der Entstehung einer Molekel nicht dissoziierten Wassers aus einem Wasserstoffion und einem Hydroxylion entspricht. Daher die schon lange beobachtete Erscheinung, daß bei der Neutralisation verschiedener starker Säuren mit verschiedenen starken Basen sehr angenähert dieselbe Neutralisationswärme entwickelt wird.

Neutralisiert man hingegen eine schwache Säure mit einer starken Base zu einem angenähert vollkommen dissoziierten Salz, so müßte man, um dieselbe Neutralisationswärme wie für starke Säuren zu erhalten, erst die schwache Säure vollkommen dissoziieren, unter Entwicklung der Wärmemenge

$$(1 - \gamma)\,W$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **9**, 339 (1892).

wenn γ den Dissoziationsgrad der schwachen Säure, W ihre nach der obigen Formel berechnete Dissoziationswärme bezeichnet. Man kann demnach unter Zugrundelegung der Neutralisationswärme vollständig dissoziierter Säuren die Neutralisationswärmen schwacher Säuren mit Hilfe ihrer Dissoziationswärmen und ihres Dissoziationsgrades berechnen.

Arrhenius hat diese Rechnung für einige Säuren durchgeführt und ist dabei zu folgenden Resultaten geführt worden:

Neutralisationswärmen einiger Säuren bei 21·5° C.

	berechnet	gefunden
Essigsäure	13·26 Kal.	13·40 Kal.
Propionsäure	13·60	13·48
Buttersäure	13·96	13·80
Dichloressigsäure	14·93	14·83
Unterphosphorige Säure	15·41	15·16
Flußsäure	16·32	16·27

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Neutralisationswärmen ist also eine vortreffliche.

Betrachtet man umgekehrt für eine äußerst schwache Säure, die man als nahezu nicht dissoziiert ansehen kann, die Differenz ihrer Neutralisationswärme durch eine starke Base gegen die einer starken Säure als die Dissoziationswärme der schwachen Säure, so kann man die letztere direkt messen.

P. Th. Muller und Ed. Bauer[1]) haben auf diese Weise die Dissoziationswärmen der sehr schwach sauren Isonitrosocyanessigsäureester bestimmt, indem sie die Differenz der Neutralisationswärmen der genannten Ester und der Salzsäure direkt maßen. Sie erhielten so bei 14° bis 18° C:

— 3·9 bis — 4·1 Kal.

für den Methylester. Da nun nach unserer obigen Ableitung die rechte Seite der Gleichgewichtsbedingung, die wir früher mit lg k bezeichneten, und welche die Ostwaldsche Dissoziationskonstante gibt, bei der Differentiation nach der Temperatur den Wert liefert:

$$\frac{d \lg k}{d T} = \frac{Q}{R T^2}$$

so braucht man also nur die Dissoziationskonstante bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, um aus deren Temperaturkoeffizienten die Dissoziationswärme des jeweiligen Elektrolyten berechnen zu können. Muller und Bauer erhielten auf diese Weise für die auf eine Temperatur von 17° C bezügliche Dissoziationswärme des Methylesters der Isonitrosocyanessigsäure den Wert:

— 4·03 Kal.

der mit der Differenz der Neutralisationswärmen vortrefflich übereinstimmt.

Die Kleinheit der von Arrhenius für die organischen Säuren berechneten Dissoziationswärmen ließ an der Hand der zuletzt aufgestellten Formel von vornherein darauf schließen, daß die Dissoziationskonstanten dieser Säuren von der Temperatur nahezu unabhängig sein würden. Das ist denn auch durch eine Untersuchung von Schröder[2]) vollkommen bestätigt worden. Die Konstanten der Ostwaldschen Formel betragen für die nachbenannten Säuren bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

---

[1]) Journ. de chim. phys. 2, 457 (1904).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 16, 72 (1895).

Essigsäure

t	k × 10²
10° C	0·00179
20 —	0·00185
30 —	0·00187
40 —	0·00187

Propionsäure

t	k × 10²
10° C	0·00138
20 —	0·00142
30 —	0·00143
40 —	0·00141

Buttersäure

t	k × 10²
10° C	0·00166
20 —	0·00169
30 —	0·00168
40 —	0·00162

Isabuttersäure

t	k × 10²
10° C	0·00159
20 —	0·00162
30 —	0·00161
40 —	0·00156

Zu ganz analogen Resultaten führte die Untersuchung von Euler[1]) über die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten einiger aromatischer Säuren von der Temperatur. Die mit 100 multiplizierten Dissoziationskonstanten betrugen bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

t	Benzoësäure	o-Toluylsäure	Salizylsäure
0° C	0·00605	0·0145	0·0853
20 —	0·00664	0·0129	0·104
25 —	0·00669	0·0125	0·106
30 —	0·00672	0·0120	0·108
35 —	0·00673	0·0116	0·110
40 —	0·00672	0·0111	0·111
45 —	0·00699	0·0106	0·112
50 —	0·00665	0·0101	0·113

t	m-Oxybenzoësäure	m-Nitrobenzoësäure
0° C	0·00763	0·0298
20 —	0·00829	0·0335
25 —	0·00833	0·0340
30 —	0·00833	0·0343
35 —	0·00831	0·0345
40 —	0·00826	0·0347
45 —	0·00820	0·0347
50 —	0·00811	0·0348

Sehen wir von der etwas stärkeren Änderung der Dissoziationskonstante zwischen 0° C und 20° C ab, die Euler für die aromatischen Säuren konstatiert hat, so ergibt sich für die übrigen Temperaturen eine angenäherte Konstanz. Es folgt daraus, daß die Erhöhung des Leitvermögens mit steigender Temperatur nur in sehr untergeordnetem Maße durch etwaige Änderungen des Dissoziationszustandes mit der Temperatur bedingt sein kann, daß dieselbe vielmehr hauptsächlich auf eine Herabminderung der der Bewegung der Ionen entgegenstehenden Hindernisse zurückzuführen ist. Die Konstanten für Salizylsäure und m-Nitrobenzoësäure steigen langsam von 0° C bis 50° C, die der Benzoësäure erreicht gegen 35° C, die der m-Oxybenzoësäure zwischen 25° C und 30° C ein Maximum. Die Konstante der Toluylsäure hingegen sinkt konstant mit steigender Temperatur. Es muß mithin für die Toluylsäure eine Temperatur der maximalen Leitfähigkeit geben, die dadurch charakterisiert ist, daß die Erhöhung der Beweglichkeit der Ionen durch den Rück-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 21, 257 (1896).

ang der Dissoziation gerade balanziert wird, während bei weitersteigender Tem›eratur der Rückgang der Dissoziation überwiegt. Das molekulare Leitvermögeler Toluylsäure in einer $\frac{1}{150}$ normalen Lösung läßt sich nach Euler darstelle durch die Formel:

$$\lambda = 30{\cdot}00 + 0{\cdot}06628\,t - 0{\cdot}004\,t^2$$

Daraus würde sich die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit zu 82·85° berechnen, während 84—85° C gefunden wurden.

Aus der geringfügigen Änderung der Dissoziationskonstanten mit der Temperatur ist vorherzusagen, daß die Dissoziationswärmen der untersuchten Säur— sehr klein sein werden. Dieselben betragen bei den unter v verzeichneten Verdünnungen in großen Kalorien bei 20° C:

v	$C_6H_5 - COOH$	$o - C_6H_4(OH) - COOH$	$m - C_6H_4(OH) - COOH$
50	— 0·41 Kal.	—	—
100	— 0·26	— 0·96 Kal.	— 0·20 Kal.
200	— 0·32	— 0·97	— 0·20
400	— 0·31	— 0·94	— 0·22
600	— 0·32	— 0·88	— 0·24
800	— 0·35		
1000	— 0·37		

v	$m - C_6H_4(NO_2) - COOH$
100	— 0·54 Kal.
200	— 0·50
400	— 0·52
600	— 0·50

Die Dissoziationswärmen steigen nach Euler mit steigender Temperatur. So ergaben sich für $\frac{1}{100}$ normale Lösungen der Säuren bei den unter t verzeichneten Temperaturen die nachfolgenden in großen Kalorien ausgedrückten Dissoziationswärmen:

t	$C_6H_5 - COOH$	$o - C_6H_4(OH) - COOH$	$m - C_6H_4(OH) - COOH$
0°	— 1·13 Kal.	— 2·47 Kal.	— 1·20 Kal.
20°	— 0·26	— 0·96	— 0·20
30°	— 0·048	— 0·63	+ 0·05
40°	+ 0·11	— 0·40	+ 0·25
50°	+ 0·22	— 0·23	+ 0·42

t	$m - C_6H_4(NO_2) - COOH$
0°	— 1·60 Kal.
20°	— 0·54
30°	— 0·29
40°	— 0·12
50°	+ 0·02

Säuren mit relativ starken Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskons' haben die Messungen von Baur[1]) kennen gelehrt. Es betrug:

	$k \times 10^2$				
	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C
Nitroharnstoff . .	0·00388	0·00355	0·00700	—	—
Nitrourethan . .	0·0303	0·0385	0·0483	0·0571	0·06

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 23, 409 (1897).

Dementsprechend sind auch die Dissoziationswärmen dieser Säuren sehr be-tend:

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan
5° C	— 5·48 Kal.	— 3·67 Kal.
15° C	— 3·81	— 3·72
25° C	— 3·64	— 2·94
35° C	—	— 2·26

Schaller[1]) hat bei seinen über weitere Temperaturgrenzen ausgedehnten ssungen nachgewiesen, daß die Dissoziationskonstanten der von ihm untersuchten matischen Säuren mit steigender Temperatur ausnahmslos sinken. Es ergaben sich die unter t verzeichneten Temperaturen die folgenden Dissoziationskonstanten:

t	Benzoësäure	o-Toluylsäure	m-Nitrobenzoësäure
25	0·00657	0·0130	0·0348
40	0·00654	0·0115	0·0365
50	0·00593	0·0103	0·0349
60	0·00622	0·00922	0·0338
70	0·00558	0·00833	0·0325
80	0·00528	0·00754	0·0310
90	0·00486	0·00652	0·0283
99	0·00441	0·00576	0·0267

t	Salizylsäure	p-Chlorbenzoësäure
25° C	0·0981	0·128
40	0·102	0·106
50	0·0993	0·0894
60	0·0983	0·0773
70	0·0950	0·0661
80	0·0903	0·0573
90	0·0850	0·0489
99	0·0772	0·0421

Dementsprechend sinken denn auch die Dissoziationswärmen bei steigender Temperatur. Dieselben sind für die von Schaller untersuchten Säuren bei höherer Temperatur alle negativ. Zwei Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

t	Benzoësäure	Salizylsäure
32·5° C	— 0·106 Kal.	+ 0·639 Kal.
37·5	— 0·475	+ 0·032
42·5	— 0·583	+ 0·013
47·5	— 0·821	— 0·061
52·5	— 0·915	— 0·258
57·5	— 1·135	— 0·449

Die wichtigste und interessanteste Anwendung der uns beschäftigenden Formel haben F. Kohlrausch und Heydweiller[2]) gelegentlich ihrer Untersuchung über das Leitvermögen des Wassers gemacht. Sie fanden für das Leitvermögen des Wassers einen auffallend großen Temperaturkoeffizienten, und zwar erwies sich derselbe als umso größer, je reiner das Wasser war. Ihre Resultate für die Veränderlichkeit des Leitvermögens des reinsten bisher dargestellten Wassers lassen sich durch die empirische Formel darstellen (Hg = 1)

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 497 (1898).
[2]) Ibid. 14, 317 (1894).

$$\frac{d\lambda}{dT} = 0{\cdot}0014 \times 10^{-10} + 0{\cdot}021\,\lambda$$

wobei das additive Glied nach ihrer Meinung den Temperaturkoeffizienten für das Leitvermögen der auch diesem Wasser noch anhaftenden Verunreinigungen gibt.

Nach dem Gesetz von Kohlrausch ist:

$$\lambda = \gamma\,(u + v)$$

wenn γ den Dissoziationsgrad des Wassers, u und v die Beweglichkeit der Wasserstoff-, beziehlich der Hydroxylionen bezeichnet, und zwar ist für Temperaturen zwischen 0^0 und 40^0 C

$$u \times 10^4 = 208 + 4{\cdot}5\,t$$
$$v \times 10^4 = 111 + 3{\cdot}0\,t$$

zu setzen. Das γ läßt sich aus der Dissoziationswärme des Wassers berechnen. Durch Differentiation der Gleichgewichtsbedingung:

$$\lg \frac{C_1^2}{C_0} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0}{R}$$

nach der Temperatur erhalten wir:

$$\frac{C_0}{C_1^2}\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{C_1^2}{C_0}\right) = -\,\frac{Q}{R\,T^2}$$

wenn Q wieder die in Erg gemessene, bei der Dissoziation einer Wassermolekel in je ein Wasserstoff- und je ein Hydroxylion entwickelte Wärmemenge bezeichnet. Führen wir die Differentiation auf der linken Seite dieser Gleichung aus und berücksichtigen wir, daß C_0 jedenfalls sehr groß im Vergleich zu C_1 ist, daß wir also das Glied $\frac{1}{C_0}\,\frac{\partial C_0}{\partial T}$ vernachlässigen können, so erhalten wir:

$$\frac{1}{C_1}\,\frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{\gamma}\,\frac{d\gamma}{\partial T} = -\,\frac{Q}{2\,R\,T^2}$$

oder wenn wir die Dissoziationswärme in Grammkalorien angeben und für R seinen Zahlenwert einsetzen:

$$\frac{1}{\gamma}\,\frac{\partial\gamma}{\partial T} = -\,\frac{W}{3{\cdot}96\,T^2}$$

Nun ist nach den früher auseinandergesetzten Anschauungen von Arrhenius die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen durch die Neutralisationswärme der starken Säuren durch starke Basen gegeben. Dieselbe ist nach den Messungen von Thomsen nicht vollkommen von der Temperatur unabhängig. Die Resultate des genannten Thermochemikers lassen sich nach Kohlrausch und Heydweiller am besten darstellen durch die empirische Formel:

$$W = -\,\frac{4045000}{T}$$

so daß wir erhalten

$$\frac{1}{\gamma}\,\frac{\partial\gamma}{\partial T} = \frac{1024700}{T^3} \text{ und } \gamma = A\,10^{-\frac{222500}{T^2}}$$

also:

$$\lambda\,10^{10} = 10^6\,A\,10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}}\,(319 + 7{\cdot}5\,t)$$

wo A eine Integrationskonstante bezeichnet. Daraus ergibt sich:

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial T} = \frac{1024700}{(273+t)^3} + \frac{7\cdot5}{319+7\cdot5\,t}$$

so daß wir für $t = 18^0$ C erhalten:

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial T} = 0\cdot0581$$

Das direkt gefundene Leitvermögen des Wassers (λ) setzt sich zusammen aus dem Leitvermögen des reinen Wassers (λ_1) und der in dem untersuchten Wasser vorhandenen Verunreinigungen (λ_2). Es ist demnach

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0\cdot0581\,\lambda_1 + 0\cdot021\,\lambda_2$$

wenn man das additive Glied des gefundenen Temperaturkoeffizienten den auch in dem reinsten Wasser aufgelösten Salzen zuschreibt. Eliminiert man aus diesen beiden Gleichungen λ_2, so erhält man:

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0\cdot0371\,\lambda_1 + 0\cdot021\,\lambda$$

also

$$\lambda_1 = \frac{1}{0\cdot0371}\left(\frac{d\lambda}{dt} - 0\cdot021\,\lambda\right)$$

Setzt man nun:

$$\lambda \times 10^{10} = 0\cdot0415,\quad \frac{d\lambda}{dt} \times 10^{10} = 0\cdot00221$$

so ergibt sich für das Leitvermögen des absolut reinen Wassers bei 18^0 C:

$$\lambda_1 \times 10^{10} = 0\cdot0361$$

Für die reinste der untersuchten Wasserproben wurde das Leitvermögen:

$$\lambda \times 10^{10} = 0\cdot0404$$

gefunden, es rührt also der Betrag

$$0\cdot0043 \times 10^{10}$$

von den in diesem Wasser noch aufgelösten Salzen her. Daraus ist zu schließen, daß das auf sein Leitvermögen untersuchte Destillat, dessen Volum 15 cm^3 betrug, einige Hunderttausendstel Milligramme an Verunreinigungen enthielt.

Es wurden aus den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen unter Verteilung der durch Auflösung von Glasbestandteilen bedingten Fehler graphisch die für gleiche Temperaturintervalle geltenden Leitvermögen ermittelt. Aus dem direkt gefundenen Leitvermögen wurde dann das des reinen Wassers auf folgende Weise berechnet. Bei 18^0 C ist:

$$\lambda = 0\cdot0415 \times 10^{-10}$$
$$\lambda_1 = 0\cdot0361 \times 10^{-10}$$

Der den Verunreinigungen zuzuschreibende Anteil beträgt mithin:

$$\lambda - \lambda_1 = 0\cdot0054 \times 10^{-10}$$

Dieser Anteil hat für die Temperatur t^0 C den Wert:

$$0\cdot0054\,[1 + 0\cdot021\,(t-18)] \times 10^{-10}$$

der von dem auf t^0 C bezüglichen Wert von λ abgezogen werden muß, um den derselben Temperatur entsprechenden Wert von λ_1 zu erhalten. Ferner beträgt für $t = 18^0$ C:

$$A \times 10^6 = 0{\cdot}03373$$

so daß man allgemein erhält:

$$\lambda_1\, 10^{10} = 0{\cdot}03373\ 10^{-\frac{222500}{(t+273)^2}}\ (319 + 7{\cdot}5\ t)$$

Die direkt gefundenen, die auf reines Wasser korrigierten und die nach der letzten Formel berechneten Werte für das Leitvermögen sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt:

t	$\lambda \times 10^{10}$	$\lambda_1 \times 10^{10}$ gefunden	$\lambda_1 \times 10^{10}$ berechnet
— 2° C	0·0132	0·0100	0·0096
0	0·0149	0·0115	0·0111
+ 2	0·0169	0·0133	0·0129
4	0·0190	0·0152	0·0148
10	0·0268	0·0223	0·0221
18	0·0415	0·0361	0·0361
26	0·0630	0·0567	0·0562
34	0·0905	0·0833	0·0843
42	0·129	0·121	0·122
50	0·178	0·169	0·172

Sämtliche in dieser Tabelle aufgeführten Leitvermögen beziehen sich auf die des Quecksilbers als Einheit. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist eine so gute, daß man diese Resultate als eine der glänzendsten Bestätigungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation betrachten muß.

Lösungswärme der Elektrolyte.

Eine weitere Bestätigung der in Frage stehenden Theorie läßt sich aus der Lösungswärme der Elektrolyte herleiten.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen einer festen Substanz und ihrer gesättigten Lösung ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'}\, \delta n' + \frac{\partial \Phi}{\partial n}\, \delta n = o$$

wenn sich die gestrichelten Buchstaben auf die feste, die nicht gestrichelten auf die flüssige Phase beziehen. Da nun die feste Phase nur eine Art von Molekeln enthält, so muß aus den früher erörterten Gründen:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} = \varphi'$$

eine Funktion der Temperatur und des Druckes allein sein. Für die verdünnte Lösung ist, wenn wir zunächst einen Nichtelektrolyten ins Auge fassen:

$$\Phi = n\,(\varphi - R \lg C) + n_o\,(\varphi_o - R \lg C_o)$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird daher:

$$\varphi'\, \delta n' + (\varphi_o - R \lg C_o)\, \delta n_o = o$$

oder da

$$\delta n' = -\, \delta n_o$$

sein muß, da ja der Gewinn der Lösung an gelösten Molekeln gleich dem Verlust der festen Phase an vorhandenen Molekeln sein muß, so erhalten wir für die Konzentration der gesättigten Lösung die Bedingungsgleichung

$$\lg C_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi'}{R}$$

d. h. da φ_0 und φ' nur von der Temperatur und dem Druck abhängen, von den Konzentrationen aber vollkommen unabhängig sind, so kann es für einen bestimmten Wert des Druckes und der Temperatur nur einen Wert der Konzentration des gelösten Körpers geben, der dem stabilen Gleichgewicht entspricht.

Durch Differentiation unserer Gleichgewichtsbedingung nach der Temperatur erhalten wir:

$$\frac{1}{C_0}\frac{\partial C_0}{\partial T} = \frac{1}{R}\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)$$

$$= \frac{1}{R}\frac{u_0 - u' + p\,(v_0 - v')}{T^2}$$

oder da der Zähler des Bruches auf der rechten Seite dieser Gleichung wieder nichts anderes gibt als die in Erg gemessene Wärmemenge, die bei dem Übergange einer festen Molekel in eine gelöste Molekel absorbiert wird, so erhalten wir:

$$\frac{1}{C_0}\frac{\partial C_0}{\partial T} = -\frac{Q}{RT^2}$$

wenn wir mit Q die in Erg gemessene Auflösungswärme einer Molekel der festen Substanz zu gesättigter Lösung bezeichnen. Soll die Auflösungswärme in Grammkalorien gemessen werden und führen wir den Wert für R ein, so erhalten wir:

$$\underline{-W = 1{\cdot}98\,\frac{T^2}{C_0}\frac{\partial C_0}{\partial T}\ \text{Kal.}}$$

In dieser Formel bezeichnet:

W die in Grammkalorien gemessene Wärmemenge, die bei der Auflösung einer Grammolekel fester Substanz zu gesättigter Lösung entwickelt wird;

T die absolute Temperatur;

C_0 die Konzentration der gelösten Molekeln in der bei T^0 gesättigten Lösung;

$\frac{\partial C_0}{\partial T}$ den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des festen Körpers.

Es folgt aus dieser Formel, daß für

$$\frac{\partial C_0}{\partial T} > 0 \qquad W < 0$$

dagegen für

$$\frac{\partial C_0}{\partial T} < 0 \qquad W > 0$$

ist, d. h. alle Nichtelektrolyte, die eine mit steigender Temperatur steigende Löslichkeit haben, lösen sich unter Wärmeabsorption; alle Substanzen hingegen, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt, lösen sich unter Wärmeemission. Die obige für die Lösungswärme abgeleitete Formel muß für alle Substanzen gelten, deren Molekularzustand durch die Auflösung nicht verändert wird.

Für die Elektrolyte trifft das nun aber nicht zu, insofern dieselben durch die Auflösung eine mehr oder weniger weitgehende Dissoziation in ihre freien Ionen erleiden. Es betrage die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln wieder C_0, die der dissoziierten Molekeln hingegen C_1, so gibt für einen binären Elektrolyten C_1 zugleich die Konzentration der Kationen und der Anionen. Analytisch bestimmbar ist nur die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten

$$C = C_0 + C_1$$

Die Bedingung für das stabile Gleichgewicht zwischen dem festen Bodenkörper und der gesättigten Lösung ist:

$$\varphi' \delta n' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \delta n_0 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 = 0$$

Geht nun ein Molekel des binären Elektrolyten aus dem festen Zustand in die flüssige Phase über, so ist

$$\delta n' = -1, \; \delta n_0 = 1 - \gamma, \; \delta n_1 = \delta n_2 = \gamma$$

wenn γ den Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten in der gesättigten Lösung bezeichnet. Wir erhalten demnach:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \gamma \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} - \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \right) - \varphi' = 0$$

als Bedingung für das stabile Gleichgewicht zwischen dem festen Bodenkörper und der gesättigten Lösung. Nun ist aber der mit γ multiplizierte Klammerausdruck wegen des Gleichgewichtes zwischen den nicht dissoziierten Molekeln und den freien Ionen gleich Null, unsere Gleichgewichtsbedingung wird daher

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} - \varphi' = 0$$

oder da nach der Theorie von **Planck**:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R \lg C_0$$

ist, so geht unsere Gleichgewichtsbedingung über in:

$$\varphi_0 - R \lg C_0 - \varphi' = 0$$

oder

$$-\lg C_0 = \frac{\varphi' - \varphi_0}{R}$$

Durch Differentiation dieser Gleichung nach der Temperatur erhalten wir für die Lösungswärme einer nicht dissoziierten Molekel:

$$\frac{Q_1}{R T^2} = -\frac{1}{n_0} \frac{d n_0}{d T}$$

oder

$$Q_1 = -R T^2 \frac{1}{n_0} \frac{d n_0}{d T}$$

Diese Gleichung gilt natürlich nur für so verdünnte Lösungen, daß die Wechselwirkungen der gelösten Partikeln untereinander vernachlässigt werden können.

Nach den Auseinandersetzungen des vorigen Paragraphen wird ferner bei der Zerlegung einer Molekel eines binären Elektrolyten in seine freien Ionen die Wärmemenge:

$$Q_2 = R\,T^2 \left(\frac{1}{n_0}\,\frac{d\,n_0}{d\,T} - \frac{2}{n_1}\,\frac{d\,n_1}{d\,T}\right)$$

entwickelt. Nun ist offenbar die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines binären Elektrolyten zu der bei T^0 gesättigten Lösung entwickelt wird, gleich der Summe der Auflösungswärme einer nicht dissoziierten Molekel und der Dissoziationswärme des in seine freien Ionen gespaltenen Bruchteiles der gelösten Molekel. Wir erhalten demnach:

$$L = Q_1 + \frac{d\,n_1}{d\,n_1 + d\,n_0}\,Q_2$$

Denn da der Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten mit der Konzentration veränderlich ist, so wird sich eine in Lösung gehende Molekel in dem Verhältnis:

$$\frac{d\,n_1}{d\,N} = \frac{d\,n_1}{d\,n_0 + d\,n_1}$$

dissoziieren, wenn $d\,N$ die Gesamtanzahl der in Lösung gehenden Molekeln bezeichnet.

Bei Beschränkung unserer Betrachtung auf schwach dissoziierte Elektrolyte oder sehr verdünnte Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte können wir setzen:

$$\frac{n_1^2}{n_0} = \text{const., also } d\,n_1 = \frac{n_1}{2\,n_0}\,d\,n_0$$

und:

$$\frac{d\,n_1}{d\,n_0 + d\,n_1} = \frac{n_1}{2\,n_0 + n_1}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes erhalten wir demnach:

$$L = -\frac{2\,R\,T^2}{2\,n_0 + n_1}\,\frac{d.}{d\,T}\,(n_1 + n_0)$$

oder wenn wir die Lösungswärme nicht in Erg, sondern in Grammkalorien messen und für R seinen Zahlenwert einsetzen:

$$W = -\frac{3{\cdot}96\,T^2}{2\,n_0 + n_1}\,\frac{d.}{d\,T}\,(n_1 + n_0)\ \text{Kal.}$$

Es ist

$$n_1 + n_0 = N$$

d. h. gleich der Gesamtanzahl der von dem gelösten Elektrolyten in der gesättigten Lösung vorhandenen Molekeln, ferner ist:

$$n_0 = (1 - \gamma)\,N \text{ und } n_1 = \gamma\,N$$

wenn γ den Dissoziationsgrad des in gesättigter Lösung befindlichen Elektrolyten bezeichnet. Unsere Formel geht demnach über in:

$$W = -\frac{3{\cdot}96\,T^2}{2-\gamma}\,\frac{1}{N}\,\frac{d\,N}{d\,T} = -\frac{3{\cdot}96\,T^2}{2-\gamma}\,\frac{d.}{d\,T}\,\lg N$$

In dieser von J. J. van Laar[1]) abgeleiteten Formel bezeichnet:

N die Anzahl der von dem Elektrolyten in der bei T^0 gesättigten Lösung vorhandenen Grammolekulargewichte,

γ den Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten in der bei T^0 gesättigten Lösung.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 17, 545 (1895).

Diese Formel ist durch die Messungen von G. van Marseveen[1]) über die Löslichkeit und die Lösungswärme der Silbersalze einiger Fettsäuren mit ziemlich guter Annäherung bestätigt worden.

Für ein mäßig großes Temperaturintervall, für das wir die Lösungswärme und den Dissoziationsgrad als konstant betrachten können, ergibt sich durch Integration der Gleichung:

$$\frac{W}{T^2} = -\frac{3 \cdot 96}{2-\gamma} \frac{d.}{dT} \lg N$$

die Doppelgleichung:

$$\frac{W}{T_1} = \frac{3 \cdot 96}{2-\gamma} \lg N_1 + \text{const., und } \frac{W}{T_2} = \frac{3 \cdot 96}{2-\gamma} \lg N_2 + \text{const.}$$

und daraus:

$$W = -\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \frac{3 \cdot 96}{2-\gamma} \lg \frac{N_2}{N_1}$$

Die Löslichkeiten der Silbersalze von Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure wurden für die Temperaturen 20° C, 25° C und 30° C ermittelt. Die von 100 *gr* Wasser bei den genannten Temperaturen gelösten Gramme der Silbersalze betragen:

	20° C	25° C	30° C
Azetat	1·0351	1·1224	1·2132
Propionat . . .	0·8480	0·9059	0·9698
i-Butyrat . . .	0·9986	1·0442	1·1022

Für die bei 25° C gesättigte Lösung beträgt:

	γ
Silberazetat	0·713
Silberproponiat . . .	0·744
Silberisobutyrat . . .	0·718

Setzen wir

$$T_2 = 303, \; T_1 = 293$$

und für C_2 und C_1 die entsprechenden Konzentrationen ein, so berechnen sich die folgenden in Kilogrammkalorien ausgedrückten Lösungswärmen:

	W berechnet	W gefunden
Silberazetat	— 4·34 Kal.	— 4·61 Kal.
Silberproponiat . . .	— 3·76	— 3·98
Silberisobutyrat . . .	— 2·71	— 2·86

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Lösungswärmen ist eine vollkommen befriedigende, besonders in Anbetracht des Umstandes, daß die gesättigten Lösungen der stark dissoziierten Silbersalze doch wohl noch zu konzentriert sind, um die einfachen Gesetze auf sie anwenden zu können, und daß es fraglich ist, ob die aus dem Leitvermögen hergeleiteten Werte für γ vollkommen zuverlässig sind.

Dasselbe gilt für die von Noyes und Sammet[2]) ermittelte Lösungswärme des Kaliumperchlorates. Sie fanden bei 20° C:

12·130 Kal.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **25**, 91 (1898).
[2]) Ibid. **43**, 513 (1903).

während sich mit Hilfe der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur:

$$\frac{d.}{dT} \lg N = 0{\cdot}04175$$

sowie des ebenfalls mit Hilfe des Leitvermögens ermittelten Dissoziationsgrades des Perchlorates in der bei 20° C gesättigten Lösung

$$\gamma = 0{\cdot}795$$

nach der Formel von van Laar die Lösungswärme zu

11·81 Kal.

berechnet. Die gefundene und die berechnete Lösungswärme stimmen auch hier leidlich untereinander überein.

Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen.

Wir wollen nunmehr der Frage unsere Aufmerksamkeit zuwenden, welchen Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen den nicht dissoziierten Molekeln und den freien Ionen innerhalb der Lösung eines binären Elektrolyten eine Änderung des Druckes bei konstant gehaltener Temperatur ausübt. Wir dürfen hoffen, auf diesem Wege einen Einblick zu gewinnen, in welchem Maße das Leitvermögen einer gelösten Verbindung abhängt von dem Druck, unter dem sich die Lösung befindet.

Daß das Leitvermögen elektrolytischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken verschiedene Werte hat, ist durch die älteren Messungen von Colladon und Sturm,[1]) Hertwig[2]) sowie Fink[3]) erwiesen worden. In neuerer Zeit hat Fanjung[4]) diese Frage sehr eingehend untersucht. Wir werden auch hier von vornherein zwischen stark und schwach dissoziierten Elektrolyten zu unterscheiden haben. Bei den ersteren wird die beobachtete Steigerung des Leitvermögens auf die Abnahme der den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse zurückzuführen sein, da ja der Dissoziationsgrad keiner wesentlichen Änderung mehr zugänglich ist. Im Einklang damit fand Fanjung, daß für die verdünnten Salzlösungen, in denen man den gelösten Elektrolyten als nahezu vollständig dissoziiert betrachten kann, die Steigerung des Leitvermögens mit steigendem Druck sehr angenähert denselben Wert hat: 1·23 bis 1·98 % bei einer Drucksteigerung von einer auf 260 Atmosphären. Ist der gelöste Elektrolyt hingegen schwach dissoziiert, so wird sich sein Dissoziationszustand mit verändertem Druck ändern, und zwar kann man sich, wie wir sogleich sehen werden, über die Richtung, in welcher diese Änderung vor sich gehen wird, leicht Aufschluß verschaffen. Für den Augenblick genügt es hervorzuheben, daß für schwach dissoziierte Elektrolyte eine stärkere Beeinflussung des Leitvermögens durch den Druck zu erwarten ist als für stark dissoziierte.

Das haben die oben erwähnten Messungen von Fanjung sowohl als auch die von Tammann[5]) erwiesen. Derselbe ermittelte die Änderung des Widerstandes, die ein und dieselbe Schicht von $^1/_{10}$ normaler Kochsalzlösung und $^1/_{10}$ normaler Essigsäurelösung durch bestimmte Drucksteigerungen erlitt. Er fand:

---

[1]) Annales de chimie et de physique **36**, 231 (1827).
[2]) Poggendorff, Annalen **160**, 110 (1877).
[3]) Wiedemann, Annalen **26**, 481 (1885).
[4]) Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 673 (1894).
[5]) Wiedemann, Annalen **69**, 767 (1899).

12*

Druck (ausgedrückt in Kilogramm)	Verhältnis der Widerstände für die Drucke p kg und 1 kg					
	$^1/_{10}$ n. NaCl-Lösung			$^1/_{10}$ n. $C_2H_4O_2$-Lösung		
p	t = 0° C	t = 20° C	t = 40° C	0° C	20° C	40° C
1	1·00	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
500	0·925	0·956	0·973	0·855	0·855	0·862
1000	0·889	0·932	0·958	0·734	0·738	0·742
1500	0·869	0·918	0·949	0·644	0·650	0·652
2000	0·858	0·912	0·943	0·582	0·582	0·588
2500	0·854	0·910	0·944	0·526	0·526	0·532
3000	0·855	0·910	0·947	0·487	0·487	0·490
3500	0·857	0·912	0·952	0·460	0·447	0·454
4000	0·858	0·915	0·956	0·430	0·410	0·420

Das ganz verschiedene Verhalten der beiden Elektrolyten springt in die Augen. Während die Kochsalzlösung ihren Widerstand relativ wenig ändert, und zwar in der Weise, daß der Widerstand mit steigendem Druck langsam zu einem Minimum sinkt, um dann wieder langsam zu steigen, wird der Widerstand der Essigsäurelösung durch den Druck in viel stärkerem Maße beeinflußt, und zwar sinkt derselbe ununterbrochen mit steigendem Druck. Während ferner ein deutlicher Einfluß der Temperatur bei der Kochsalzlösung zu konstatieren ist, erscheint der Druckeinfluß auf den Widerstand der Essigsäurelösung als von der Temperatur nahezu unabhängig.

In welcher Richtung wird nun der Druck den Dissoziationszustand eines gelösten binären Elektrolyten beeinflussen? Darüber verschafft uns die folgende thermodynamische Betrachtung Aufschluß.

Die Bedingung für das Gleichgewicht innerhalb der verdünnten Auflösung des binären Elektrolyten ist:

$$\lg C_0 - 2 \lg C_1 = \frac{\varphi_0 - \varphi_1 - \varphi_2}{R}$$

wo C_0 wieder die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln, C_1 die Konzentration der Kationen beziehlich der Anionen bezeichnet; φ_0 sich auf eine nicht dissoziierte Molekel φ_1 auf ein Kation, φ_2 auf ein Anion bezieht. Durch partielle Differentiation nach dem Druck erhalten wir:

$$\frac{1}{C_0}\frac{\partial C_0}{\partial p} - \frac{2}{C_1}\frac{\partial C_1}{\partial p} = \frac{1}{R}\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)$$

Es ist aber:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = -\frac{v}{T} \text{ und } \frac{\partial C_0}{\partial p} = -\frac{\partial C_1}{\partial p}$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir:

$$\frac{2 C_0 + C_1}{C_1 C_0}\frac{\partial C_0}{\partial p} = \frac{1}{RT}(v_1 + v_2 - v_0)$$

Nun gibt aber der Klammerausdruck auf der rechten Seite dieser Gleichung nichts anderes als die Volumänderung, die bei dem Zerfall einer nicht dissoziierten Molekel des gelösten Elektrolyten in je ein Kation und je ein Anion eintritt. Bezeichnen wir diese Volumänderung mit Δv, so geht unsere Formel über in:

$$\frac{2 C_0 + C_1}{C_1 C_0}\frac{\partial C_0}{\partial p} = \frac{\Delta v}{RT}$$

In dieser Formel bezeichnet:

C_0 die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln;
C_1 die Konzentration der in ihre Ionen zerspaltenen Molekeln;
Δv die Volumänderung bei dem Zerfall einer nicht dissoziierten Molekel in ihre Ionen;
R die Gaskonstante;
T die absolute Temperatur.

Aus dieser Formel geht hervor, daß der Einfluß des Druckes auf den Dissoziationszustand des gelösten Elektrolyten mittelbar also auch auf dessen Leitvermögen umso geringer sein muß, je höher die Temperatur ist. Das haben die oben angeführten Messungen von Tammann für die $^1/_{10}$ n. Kochsalzlösung sowie die ausgedehnten Untersuchungen von Lussana[1]) auch in der Tat erwiesen.

Es folgt aus unserer Formel des weiteren, daß, wenn $\Delta v > o$ ist, wenn also bei der Dissoziation des Elektrolyten eine Volumvergrößerung eintritt, auch $\frac{d C_0}{d p} > o$ sein muß, d. h. die Dissoziation des gelösten Elektrolyten muß dann mit steigendem Druck zurückgehen. Ist hingegen die Spaltung des Elektrolyten in seine Ionen von einer Volumverringerung begleitet, so wird bei höheren Drucken die Dissoziation eine weitergehende sein als bei tieferen Drucken. Für die von Fanjung untersuchten Säuren ergab sich ausnahmslos eine Steigerung des Leitvermögens mit steigendem Druck, und zwar ist dieselbe für die unendlich verdünnten Lösungen sämtlicher Säuren gleich groß, aber bedeutend kleiner wie für die Lösungen endlicher Konzentration. Daraus ist zu schließen, daß der Dissoziationsgrad der gelösten Säuren mit steigendem Druck steigt, die Dissoziation muß daher von einer Volumverringerung begleitet sein. Den Wert dieser Volumverringerung kann man mit Hilfe der obigen Formel leicht berechnen. Denn es ist für schwach dissoziierte Elektrolyte:

$$C_0 = (C_0 + C_1) \frac{\lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty}$$

$$C_1 = (C_0 + C_1) \frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

also

$$\frac{d C_0}{d p} = \left(C_0 + C_1\right) \frac{\lambda \frac{\partial \lambda\infty}{\partial p} - \lambda\infty \frac{\partial \lambda}{\partial p}}{\lambda\infty^2}$$

Setzen wir diese Werte ein, so ergibt sich:

$$v_1 + v_2 - v_0 = \Delta v = R T \frac{2 \lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty - \lambda} \left(\frac{1}{\lambda\infty} \frac{\partial \lambda\infty}{\partial p} - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)$$

Führt man den Zahlenwert von R ein, und mißt man den Druck nicht in Dynen, sondern in Atmosphären, so erhalten wir, da

$$1 \text{ Atm} = 1013650 \text{ Dyn}$$

ist:

$$\Delta v = 82{\cdot}03\ T \frac{2 \lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty - \lambda} \left(\frac{1}{\lambda\infty} \frac{\partial \lambda\infty}{\partial p} - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)$$

Δv gibt dann in Kubikzentimetern die Volumänderung, die bei der vollständigen Spaltung eines Grammolekulargewichtes des Elektrolyten in seine Ionen eintritt.

---

[1]) Nuov. Cim. (4) 5, 357—385; 441—459 (1897).

Fanjung erhielt bei mittlerer Zimmertemperatur folgende Volumänderungen für Lösungen, die in einem Liter ein Grammäquivalentgewicht der nachbenannten Säuren enthielten:

	Δv		Δv
Ameisensäure	— 8·66 *cm*³	Milchsäure	— 12·05 *cm*³
Essigsäure	— 10·63	Bernsteinsäure . . .	— 11·16
Propionsäure	— 12·39	Äpfelsäure	— 10·28
Buttersäure	— 13·44	Benzoësäure	— 10·68
Isobuttersäure . . .	— 13·28		

Durch diesen Befund erklären sich die von Ostwald[1]) bei Gelegenheit seiner ausgedehnten volumchemischen Untersuchungen aufgedeckten Unterschiede zwischen den Volumänderungen bei der Neutralisation starker und schwacher Säuren durch Kalihydrat oder Natronhydrat.

Für die starken Säuren ergaben sich diese Volumänderungen nahezu gleich groß:

Säure	Δv bei der Neutralisation mit KHO	mit NaHO
Salpetersäure	20·05	19·77
Salzsäure	19·52	19·24
Bromwasserstoffsäure	19·63	19·34
Jodwasserstoffsäure	19·80	19·54

während für die schwachen Säuren bedeutende Differenzen zu konstatieren waren:

Säure	Δv bei der Neutralisation mit KHO	mit NaHO
Ameisensäure	12·36	12·16
Essigsäure	9·52	9·28
Propionsäure	7·83	7·68
Buttersäure	6·98	6·84
Isobuttersäure	6·30	6·17

Im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist diese Erscheinung folgendermaßen zu deuten.

Die bei der Neutralisation der Säuren durch ein und dieselbe Basis auftretende Volumänderung ist zu betrachten als die Summe der folgenden Summanden:

a) Volumänderung bei der vollständigen Zerlegung der nur partiell dissoziierten Säure in ihre Ionen;

b) Volumänderung bei der vollständigen Zerlegung der nur partiell dissoziierten Basis in ihre Ionen;

c) Volumänderung bei der Entstehung des nicht dissoziierten Wassers aus Wasserstoffionen und Hydroxylionen;

d) Volumänderung bei der partiellen Bildung nicht dissoziierten Salzes aus den Ionen.

Bezeichnen wir die einzelnen Volumänderungen für eine Molekel der betreffenden Säuren, Basen und Salze mit

$$v_a,\ v_b \text{ und } v_s$$

die Dissoziationsgrade derselben Verbindungen mit:

$$\gamma_a,\ \gamma_b \text{ und } \gamma_s$$

---

[1]) Journal pr. Chemie (2) 18, 353 (1878); vgl. auch Ostwald, Allgemeine Chemie I, 788.

und die Volumänderung bei der Entstehung einer Wassermolekel aus je einem Wasserstoffion und Hydroxylion mit v_h, so ergibt sich nach dem obigen für die Volumänderung bei der Neutralisation einer Molekel der Säure durch eine Molekel der Basis:

$$\Delta v = (1 - \gamma_a) v_a + (1 - \gamma_b) v_b + v_h + (1 - \gamma_s) v_s$$

Für starke Säuren können wir mit großer Annäherung $\gamma_a = 1$ setzen, so daß wir erhalten:

$$\Delta v = (1 - \gamma_b) v_b + v_h + (1 - \gamma_s) v_s$$

Für schwache Säuren hingegen ist γ_a sehr angenähert gleich Null, so daß wir erhalten:

$$\Delta v_1 = v_a + (1 - \gamma_b) v_b + v_h + (1 - \gamma'_s) v'_s$$

Nun ist für die stark dissoziierten Salze mit großer Annäherung:

$$\gamma_s = \gamma'_s \text{ und } v_s = v'_s$$

zu setzen.

Ziehen wir also die beiden Werte von Δv und Δv_1 voneinander ab, so erhalten wir:

$$\Delta v - \Delta v_1 = - v_a$$

d. h. die Differenz der bei der Neutralisation einer starken und einer schwachen Säure durch dieselbe Basis beobachteten Volumänderungen muß sehr angenähert gleich sein der Volumänderung, die dem Zerfall der schwachen Säure in ihre Ionen entspricht.

In der nachfolgenden Tabelle sind die von Fanjung berechneten Volumänderungen zusammengestellt mit den Werten von $\Delta v - \Delta v_1$, wie sich dieselben aus den Resultaten der Messungen von Ostwald ergeben, wobei als identische Basis Kaliumhydroxyd, als starke Säure die Salpetersäure gewählt ist.

	$-v_a$	
	nach Fanjung	nach Ostwald
Ameisensäure	8·66 cm^3	7·69 cm^3
Essigsäure	10·63	10·53
Propionsäure	12·39	12·22
Buttersäure	13·44	13·07
Isobuttersäure	13·28	13·75
Milchsäure	12·05	11·78
Bernsteinsäure	11·16	11·82
Äpfelsäure	10 28	11·43

Eine bessere Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen konnte, wie Fanjung hervorhebt, angesichts der nicht unbedeutenden Versuchsfehler, die bei seinen Messungen zu erwarten waren, von vornherein nicht wahrscheinlich sein. Es sind diese Resultate daher als eine vortreffliche Bestätigung der Planckschen Formel und der ihr zugrunde liegenden Anschauungen zu betrachten.

Einfluß des Lösungsmittels auf das Leitvermögen gelöster Elektrolyte.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Leitvermögen der in ihm gelösten Elektrolyte kann ein zweifacher sein. Es werden erstens die den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene sein; andererseits wird aber auch der Dissoziationsgrad der gelösten Elektrolyte von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängig sein.

Über die Beeinflussung der Beweglichkeiten der Ionen durch die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels können wir nichts aussagen. Dagegen läßt sich, worauf Nernst[1]) zuerst hingewiesen hat, die dissoziierende Kraft der verschiedenen Lösungsmittel mit einer anderen Eigenschaft derselben in Zusammenhang bringen. Um diese Beziehung klarzustellen, müssen wir etwas weiter ausholen.

Wir denken uns zwei planparallele leitende Platten, die durch eine Luftschicht voneinander getrennt sind und deren normaler Abstand voneinander r betragen möge. Die eine Platte sei auf das Potential Ψ_1, die zweite auf das Potential Ψ_2 gebracht, dann ist die zwischen den beiden Platten wirkende normale Kraft gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{d\Psi}{dn} = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{r}$$

Die eine Platte habe die Ladung $+ e_1$ und ihre Oberfläche sei gleich S. Da nach einem bekannten Satze der Elektrostatik:

$$\frac{d\Psi}{dn} = 4\pi\sigma$$

ist, wenn σ die Flächendichte der elektrischen Ladung bezeichnet, so wird:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\frac{d\Psi}{dn} = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{4\pi r}$$

und

$$e_1 = \sigma S = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{4\pi r} S$$

Man nennt ein System von zwei derartigen Platten einen Kondensator und die Ladung, die man demselben erteilen muß, um zwischen den beiden Platten die Potentialdifferenz 1 herzustellen, die Kapazität des Kondensators. Ladung, Kapazität und Potentialdifferenz sind also stets durch die Gleichung:

$$e_1 = C(\Psi_1 - \Psi_2)$$

miteinander verknüpft, wenn C die Kapazität bezeichnet.

Faraday entdeckte, daß die Kapazität eines Kondensators eine wesentlich verschiedene ist, je nachdem seine beiden Platten durch Luft oder ein anderes isolierendes Medium, wie Harz, Schwefel, Terpentinöl u. dgl. m. voneinander getrennt sind. Gesetzt, die Kapazität des Kondensators bei unverändertem Abstand der Platten, aber Zwischenschaltung eines anderen isolierenden Mediums sei C', so werden wir offenbar bei der gleichen Ladung e_1 eine andere Potentialdifferenz zwischen den beiden Kondensatorplatten finden wie bei der Zwischenschaltung von Luft, da ja

$$e_1 = C'(\Psi_1' - \Psi_2')$$

sein muß. Durch Division der beiden Gleichungen für e_1 durcheinander erhalten wir:

$$\Psi_1' - \Psi_2' = \frac{C}{C'}(\Psi_1 - \Psi_2)$$

Das Verhältnis

$$\frac{C'}{C} = D$$

gibt die sogenannte Dielektrizitätskonstante des zweiten isolierenden Mediums bezogen auf die der Luft als Einheit. Es wird also:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 531 (1894).

$$\Psi_1' - \Psi_2' = \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{D}$$

d. h. bei gleich starker Ladung ist die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten der Dielektrizitätskonstante des die beiden Platten trennenden isolierenden Mediums verkehrt proportional. Demzufolge muß auch die zwischen den beiden Platten wirksame Kraft, die der Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten proportional ist, bei gleichbleibender Ladung der Platten der Dielektrizitätskonstante des sie trennenden isolierenden Mediums verkehrt proportional sein. Üben also die beiden entgegengesetzten Ladungen + E und — E, die sich in der Entfernung r voneinander befinden, in Luft die anziehende Kraft

$$\frac{E^2}{r^2}$$

aufeinander aus, so werden sie in einem andern Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstante D die anziehende Kraft

$$\frac{E^2}{r^2} \frac{1}{D}$$

aufeinander ausüben; d. h. die anziehende Kraft wird umso geringer sein, je größer die Dielektrizitätskonstante des isolierenden Mediums ist, das sich zwischen den beiden Ladungen befindet.

Der Übertragung dieses ganz allgemein gültigen, zuerst von v. Helmholtz abgeleiteten Satzes auf die mit unveränderlichen Ladungen versehenen Ionen der Elektrolyte steht nichts im Wege. Wir werden also mit Nernst schließen, daß die Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyten eine umso geringere, mithin der Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten ein umso größerer ist, ein je größerer Wert der Dielektrizitätskonstante des nicht leitenden Mediums zukommt, in dem sich die Ionen befinden. Irgend eine einfache Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels darf man nicht erwarten, da, wie schon hervorgehoben wurde, das erstere außer von dem Dissoziationsgrade des gelösten Elektrolyten auch noch von der Beweglichkeit seiner Ionen in dem betreffenden Dielektrikum abhängt und wir über die Beziehungen zwischen der Beweglichkeit der Ionen und der chemischen Zusammensetzung des Mediums, in dem sie sich bewegen, vorläufig noch nichts aussagen können.

Von allen praktisch als Lösungsmittel verwertbaren Flüssigkeiten hat das Wasser die größte Dielektrizitätskonstante. Dieselbe beträgt, auf die Dielektrizitätskonstante der Luft als Einheit bezogen, nach den Messungen von Arons und Cohn,[1]) Heerwagen[2]) u. a. etwa 80. Daher das große Bestreben des Wassers, die Elektrolyte in ihre Ionen zu zerspalten. Für die Alkohole haben die Messungen von Landolt und Jahn[3]) erwiesen, daß die Dielektrizitätskonstante umso kleiner ist, ein je größeres Molekulargewicht der Alkohol hat. Es ergab sich:

	D
Methylalkohol	35
Äthylalkohol	26
Propylalkohol	22
Butylalkohol	19
Amylalkohol	16

[1]) Wiedemann, Annalen **33**, 13 (1888).
[2]) Ibid. **48**, 35; **49**, 272 (1893).
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **10**, 289 (1892).

Daraus würde im Sinne der von Nernst aufgedeckten Beziehung folgen, daß ein und derselbe Elektrolyt in umso schwächerem Maße dissoziiert sein wird, je höher das Molekulargewicht des Alkoholes ist, in welchem man ihn löst. Geringer als in wässerigen Lösungen müßte der Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten in den alkoholischen Lösungen auf jeden Fall sein, da die Dielektrizitätskonstanten der Alkohole weit unter der des Wassers liegen. Das hat Jones[1]) in der Tat nachgewiesen. Er ermittelte den Dissoziationsgrad direkt durch die Siedepunktserhöhung des Methyl- und des Äthylalkoholes. Die Resultate seiner Messungen sind:

Salz	Anzahl der in 1 Liter gelösten Grammmolekulargewichte	Dissoziationsgrad in Wasser	in CH_3OH	in C_2H_5OH
KJ	0·1	88%	52%	25%
NaJ	0·1	84	60	33
NH_4J	0·1	—	50	—
KBr	0·1	86	50	—
NaBr	0·1	86	60	24
NH_4Br	0·2	—	49	21
CH_3—COOK	0·1	83	36	16
CH_3—COONa	0·1	—	38	14
$Ca(NO_3)_2$	0·1	—	15	5

Der Dissoziationsgrad der untersuchten Elektrolyte ist also ohne Ausnahme in den methylalkoholischen Lösungen höher als in den äthylalkoholischen Lösungen. Eine einfache Proportionalität zwischen dem Dissoziationsgrad und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht jedoch nicht. Es ist das auch nicht zu erwarten.

Auch die Leitvermögen zeigen entsprechend der von Nernst ausgesprochenen Erwartung einen umso geringeren Wert, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des als Lösungsmittel benützten Alkoholes, je höher also das Molekulargewicht des letzteren ist. So fand Hartwig[2]) für das Leitvermögen der in verschiedenen Alkoholen gelösten Säuren:

Ameisensäure

in Wasser m	λ	in Methylalkohol m	λ
0·885	504·83	0·847	4·04
7·79	362·14	7·658	2·34
14·35	267·14	14·924	4·04

Essigsäure

in Methylalkohol m	λ	in Äthylalkohol m	λ	in Amylalkohol m	λ
0·900	1·05	0·876	0·20	0·845	0·0295
2·945	0·76	3·672	0·07	2·431	0·0116
4·738	0·48	7·341	0·04	6·913	0·0115
7·982	0·25	12·784	0·02	8·593	0·0105

Es bezeichnet m die Anzahl der in einem Liter der Lösung vorhandenen Grammolekeln. Das molekulare Leitvermögen steigt mit steigender Verdünnung — nur für Ameisensäure ist ein Minimum zu konstatieren — und sinkt mit steigendem Molekulargewicht, also abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **31**, 114 (1899).
[2]) Wiedemann, Annalen **33**, 58 (1888).

Analoge Verhältnisse hat Dennhardt[1]) für die in Methyl-, Äthyl- und Amylkohol gelöste Ölsäure gefunden. In der folgenden Tabelle bezeichne m und λ dasselbe wie in der vorstehenden Tabelle:

Ölsäure

in Methylalkohol		in Äthylalkohol		in Amylalkohol	
m	λ	m	λ	m	λ
0.14	69·84	0·13	25·09	0·16	1·11
0·50	74·84	0·32	10·16	0·40	0·34
1·05	17·86	0·53	7·61	0·79	0·28
1·56	4·91	1·06	10·44		
		1·59	7·97		

Also auch hier ist das Leitvermögen umso kleiner, je höher das Molekulargewicht des als Lösungsmittel benützten Alkoholes ist. Die Leitvermögen nehmen im allgemeinen mit steigender Verdünnung zu, doch weisen sowohl die methylalkoholischen als die äthylalkoholischen Lösungen ein Maximum des äquivalenten Leitvermögens auf.

Schall[2]) fand für die in verschiedenen Alkoholen aufgelöste Pikrinsäure die nachstehenden Leitvermögen:

Methylalkohol		Äthylalkohol		Isobutylalkohol	
v	λ	v	λ	v	λ
83·67	25·23	108·45	11·19	101·6	1·57
111·58	28·70	144·63	12·79	247·25	1·92
139·54	31·57	180·96	14·20	307·40	2·03
167·45	34·28	217·05	15·33	383·60	2·06
186·57	35·00	253·22	16·38	511	2·34
				638	2·45

Also auch hier wird die Leitfähigkeit ganz konform der Nernstschen Regel umso kleiner, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. v bezeichnet das in Litern gemessene Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht der Säure enthält.

Kablukoff[3]) fand für das Leitvermögen der in verschiedenen Alkoholen gelösten Chlorwasserstoffsäure:

Methylalkohol		Äthylalkohol		Isobutylalkohol	
v	λ	v	λ	v	λ
6·56	101·30	1·17	4·26	1·19	3·18
12·78	108·76	2·37	14·07	2·56	3·27
25·12	116·11	10·46	20·99	23·50	3·41
49·68	120·65	24·88	25·06	50·33	4·08
97·16	124·44	47·52	26·08	136·62	4·24

Auch hier gibt sich das Steigen des Leitvermögens mit steigender Verdünnung der Lösung zu erkennen, sowie der Rückgang desselben mit steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels.

Es muß aber gleich hier hervorgehoben werden, daß die Änderung des Leitvermögens nicht nur von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, sondern auch

[1]) Wiedemann, Annalen **67**, 325 (1899).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 701 (1894).
[3]) Ibid. **4**, 429 (1889).

von der der gelösten Säure abhängt. Pikrinsäure, Oxalsäure und Dichloressigsäure leiten in ihren wässerigen Lösungen nahezu gleich gut. Die in Methylalkohol aufgelösten Säuren zeigen dagegen sehr verschiedene Leitvermögen:

Oxalsäure		Dichloressigsäure	
v	λ	v	λ
6·12	0·39	4·69	0·27
10·23	0·64	7·04	0·28
12·24	0·77	9·39	0·37
18·36	1·01	11·75	0·43
128·6	2·50		
257·2	3·89		

Genau dasselbe fand Godlewski.[1]) Ordnet man die in absolutem Alkohol gelösten Säuren nach den abnehmenden Werten der Konstanten $K\lambda^2\infty$, so ergibt sich die nachstehende Reihenfolge:

	$K\lambda^2_\infty \times 10^4$
Cyanessigsäure	11·6
o-Phtalsäure	9·49
Malonsäure	7·96
Bromessigsäure	3·35
o-Nitrobezoësäure	3·10
Chloressigsäure	2·66
Salizylsäure	2·66

während sich für die wässerigen Lösungen derselben Säuren die Reihenfolge ergibt:

	$K\lambda^2_\infty$
o-Nitrobenzoësäure	888
Cyanessigsäure	538
Malonsäure	235
Chloressigsäure	231
Bromessigsäure	200
o-Phtalsäure	172
Salizylsäure	151

Die Reihenfolge ist also für die Säuren in den beiden Lösungsmitteln eine ganz verschiedene. Wir werden später für den verschiedenen Einfluß, den ein und dasselbe Lösungsmittel auf das Leitvermögen verschiedener Elektrolyte ausübt, noch einige Beispiele kennen lernen.

Für die Salze sind ganz analoge Verhältnisse wie für die Säuren aufgefunden worden. So fand Holland[2]) für die Auflösungen einiger Salze in Methylalkohol bei den unter v verzeichneten Verdünnungen die folgenden molekularen Leitvermögen:

v	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
100	81·10 (119·27)	76·22 (96·41)	76·43
1000	99·98 (125·43)	92·35 (101·20)	89·90
50000	105·47	94·33	93·03

Das molekulare Leitvermögen der in Methylalkohol gelösten Salze ist bedeutend geringer als in den gleich konzentrierten wässerigen Lösungen — die betreffenden Werte nach F. Kohlrausch sind in Klammern beigefügt — und steigt mit steigender Verdünnung.

[1]) Loc. cit. p. 151
[2]) Wiedemann, Annalen **50**, 261 (1893).

Ebenso fanden Zelinsky und Krapiwin[1])

v	KBr in H_2O	KBr in CH_3-OH	NH_4Br in H_2O	NH_4Br in CH_3-OH
16	130·85	—	135·22	69·55
32	135·52	73·37	140·10	77·31
64	138·72	81·53	143·83	84·57
128	141·27	88·87	147·33	91·21
256	145·00	94·56	150·10	96·62
512	149·03	99·14	152·54	100·97
1024	152·43	103·38	154·77	104·43

v	KJ in H_2O	KJ in CH_3-OH	$(NH_4)J$ in H_2O	$(NH_4)J$ in CH_3-OH
16	132·34	73·56	133·30	76·79
32	136·28	81·16	137·76	83·70
64	138·72	87·72	141·80	90·36
128	141·38	94·28	144·46	96·88
256	144·36	99·76	147·44	102·26
512	146·58	104·38	150·20	106·94
1024	149·78	108·64	152·76	111·30

Carrara[2]) hat das Leitvermögen einer großen Anzahl von Elektrolyten in methylalkoholischer Lösung bestimmt. Die auf eine Temperatur von 25° C und unendliche Verdünnung der Lösung bezüglichen molekularen Leitvermögen sind:

	$\lambda\infty$ in Methylalkohol				$\lambda\infty$ in Wasser			
	Cl	Br	J	OH	Cl	Br	J	OH
H	142·23	—	142·97	—	420·10	423·07	422·01	—
Li	82·1	—	—	—	116·96	—	—	—
Na	92·2	93·10	95·43	76·36	126·92	129·90	129·05	229·82
K	101·59	102·60	103·78	80·52	149·67	152·65	151·58	244·50
$N(CH_3)_4$.	—	—	122·56	—	—	—	122·88	—
$N(C_2H_5)_4$	101·80	102·71	120·93	96·87	108·85	111·83	110·76	211·75
$S(CH_3)_3$.	106·40	108·96	123·71	103·47	125·22	127·87	126·81	227·48

Bezeichnen wir das unendlicher Verdünnung entsprechende molekulare Leitvermögen der nachbenannten Salze für wässerige Lösungen mit λ_w, für methylalkoholische Lösungen mit λ_m, für äthylalkoholische Lösungen mit λ_a, so beträgt nach Völlmer[3])

	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$	KJ	NaJ	LiCl	$AgNO_3$
λ_w . .	99·92	—	129·68	—	102·05	115·86
λ_m . .	77·81	71·43	95·25	91·21	74·52	—
λ_a . .	32·85	27·75	48·90	41·88	34·12	37·63

Für die Leitvermögen verschiedener in Azeton gelöster Elektrolyte ermittelte Carrara[4]) bei 25° C die folgenden Werte:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 21, 35 (1896).
[2]) Jahrb. der Elektrochemie 3, 12 (1897).
[3]) Wiedemann, Annalen 52, 328 (1894).
[4]) Jahrb. der Elektrochemie 4, 48 (1898).

LiCl	
v	λ
32	6·46
64	9·32
128	12·83
256	18·14
512	24·68
1024	35·53

KJ	
v	λ
128	122·76
256	138·74
512	149·97
1024	158·97
2048	163·27
4096	162·74

NaJ	
v	λ
256	134·25
512	141·93
1024	148·66
2048	136·57

NH_4J	
v	λ
128	71·56
256	90·85
512	110·61
1024	128·38
2048	144·58

$(C_2H_5)_4NJ$	
λ	v
128	81·45
256	95·54
512	107·45
1024	121·17
2048	118·04

$(CH_3)_3SJ$	
v	λ
256	94·02
512	110·32
1024	116·79
2048	124·89

HCl	
v	λ
7·944	1·37
15·888	1·40
31·776	1·80
63·552	2·35

$CCl_3 - COOH$	
v	λ
3·316	0·0614
23·246	0·275
46·482	0·445

Nicht alle Substanzen zeigen ein mit steigender Verdünnung steigendes und sich einem gewissen Grenzwert näherndes Leitvermögen. Das auffallend geringe Leitvermögen des Lithiumchlorides, der Salzsäure und der Trichloressigsäure ist wohl darauf zurückzuführen, daß diese Elektrolyte mit Azeton Molekularverbindungen bilden.

Die Leitvermögen verschiedener in Pyridin gelöster Elektrolyte sind von Laszczynski und Garski[1]) bei 18° C ermittelt worden:

KJ	
v	λ
178·49	23·43
356·98	27·81
713·9	32·61
1427·8	36·64
2855·6	40·45

NaJ	
v	λ
256·05	31·22
512·10	36·70
1024·20	41·89
2048·40	44·89

LiCl	
v	λ
32	1·49
64	1·96
128	2·72
256	4·04

NH_4J	
v	λ
79·02	17·79
158·04	22·13
316·08	27·29
632·16	32·95
1264·32	39·21
2528·64	43·63

KCyS	
v	λ
89·7	15·73
179·4	19·56
358·8	24·13
717·6	29·45
1435·2	34·97
2870·4	40·44

Das auffallend geringe Leitvermögen des in Pyridin gelösten Lithiumchlorides ist wahrscheinlich wieder auf die Entstehung einer Molekularverbindung zurückzuführen.

Auffallend ist ferner, daß die Zunahme des molekularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung in den meisten Fällen ein Maximum hat. Dieses Maximum tritt ein für:

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 290 (1897).

Kaliumjodid	. . . . . bei	v =	714
Natriumjodid	. . . . „	v =	512
Ammoniumjodid	. . . „	v =	1264
Ammoniumrhodanat	. „	v =	520

Carrara hat für einige Elektrolyte interessante Tabellen aufgestellt, welche für die verschiedenen Lösungsmittel die Verdünnungen angeben, die einem bestimmten Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten entsprechen. So ergibt sich für Kaliumjodid:

Dissoziationsgrad	in Wasser	in Methylalkohol	in Azeton
0·758	—	29	128
0·850	—	90	256
0·920	42	436	512

und für das Trimethylsulfinjodid in verschiedenen Lösungsmitteln:

Dissoziationsgrad	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol	n-Propylalkohol	i-Butylalkohol
0·276	—	—	—	26	35
0·355	—	—	23	59	69
0·439	—	14	51	123	175
0·549	—	45	114	270	349
0·649	—	119	241	511	—
0·760	8	396	504	1015	—
0·787	16	491	619	—	—
0·898	64	882	992	—	—

In der letzten Tabelle tritt der Einfluß des Molekulargewichtes des als Lösungsmittel benützten Alkoholes besonders deutlich hervor.

Die Zahl der auf ihre dissoziierende Kraft untersuchten Lösungsmittel hat sich in den letzten Jahren außerordentlich gesteigert. Wir können hier unmöglich auf das Detail dieser wertvollen Untersuchungen eingehen, wir müssen uns damit begnügen, einige der Hauptresultate hervorzuheben.[1])

Die verhältnismäßig hohe Dielektrizitätskonstante der Ameisensäure (62) ließ gemäß der Nernstschen Regel erwarten, daß dieselbe ein ziemlich stark ionisierendes Lösungsmittel sei. Zanninovich-Tessarin[2]) konnte in der Tat sowohl durch die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung als auch durch Messungen des Leitvermögens nachweisen, daß Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Ammoniumbromid, Lithiumchlorid und Natriumbromid einem ziemlich weitgehenden Zerfall in ihre Ionen unterliegen und demnach gut leitende Lösungen in Ameisensäure liefern. Auffallend ist, daß in Ameisensäure gelöste Salzsäure nur die Hälfte der zu erwartenden molekularen Gefrierpunktserniedrigung ergab, gleich als ob sie zu Doppelmolekeln assoziiert sei, und daß ferner die in Wasser stark dissoziierte Trichloressigsäure nach der Gefrierpunktserniedrigung zu urteilen in Ameisensäure gar nicht dissoziiert sei. Es ließ sich dementsprechend nachweisen, daß die in Ameisensäure aufgelöste Salzsäure und Trichloressigsäure nicht leiten.

Hamilton P. Cady[3]) entdeckte, daß das flüssige Ammoniak eine große Anzahl von Elektrolyten zu gut leitenden Lösungen aufzulösen vermag.

---

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung findet man bei Walden, Zeitschr. für physik. Chemie **46**, 103 (1903).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **19**, 251 (1896).
[3]) Journ. of physic. Chem. **1**, 707 (1897).

Das reine flüssige Ammoniak leitet den Strom sehr schlecht ($k = 0 \cdot 13 \times 10^{-6}$), man erhält jedoch durch den Zusatz selbst geringer Quantitäten eines Salzes gut leitende Lösungen. Die bei — 34° C ausgeführten Messungen von Cady, die nicht ganz genau sind, da sich die Gasentwicklung an den Elektroden der Widerstandsgefäße nicht vollkommen vermeiden ließ und auch die Bestimmung der Konzentration der einzelnen Lösungen nicht mit voller Schärfe ausführbar war, erweisen aber unter allen Umständen, daß das flüssige Ammoniak sehr gut leitende Lösungen liefert. In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet wieder v das Volum der Lösung, das ein Grammolekulargewicht der betreffenden Substanz enthält, λ das molekulare Leitvermögen:

KJ v	λ	NH_4Br v	λ	KBr v	λ	NH_4J v	λ
80	180	40	132	100	180	40	155
100	189	50	140	120	190	50	165
110	190	57·5	152	135	192	60	184
		67·5	153				

KNO_3 v	λ	NH_4Cl v	λ
80	131	40	102·6
100	132	50	104·7
120	139	55	105·2
		61·5	109·5

	v	λ
NaJ	150	177
$AgNO_3$ . . .	140	156
HgJ_2	150	108
$HgCy_2$ . . .	130	42
$Pb(NO_3)_2$ . .	130	94

E. C. Franklin und C. A. Kraus[1]) haben diese Messungen wiederholt und auf sehr viel verdünntere Lösungen ausgedehnt. Sie fanden bei — 38° C und bei den unter v verzeichneten Verdünnungen die folgenden molekularen Leitvermögen:

KBr v	λ	KNO_3 v	λ	$NaBr$ v	λ
301·9	210·6	324	192·7	287	200
932·6	259·5	1001	245	1287	251·7
5740	317·6	6162	309·9	5458	283·8
12410	329·7	13330	322·1	11810	292
25900	337	27800	331·4	24630	298·2
52640	339·6	56510	337·4	50050	299·8
78430	340·4	84200	337·6	74580	302·1

$NaBrO_3$ v	λ	$NaNH_2$ v	λ
323·4	177·6	27·5	4·92
999·3	217·1	116·5	12·09
6150	260·9	236·9	19·53
13300	269·1	698·7	32·35
27760	273·9	978·6	35·52
56400	275·8		
84040	275·7		

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte in flüssigem Ammoniak ist namentlich für sehr verdünnte Lösungen häufig größer als die Leitfähigkeit derselben Elektrolyte in ihren wässerigen Lösungen. Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks

---

[1]) Jahrb. der Elektrochemie 7, 146 (1901).

ist hingegen sehr viel geringer als die des Wassers. Goodwin und Thompson[1]) fanden bei — 34° C

$$D = 22$$

Coolidge[2]) bei + 14° C

$$17{\cdot}7 \text{ bis } 10{\cdot}45$$

je nach der Länge der zur Messung benützten elektrischen Wellen. Damit steht in vollkommener Übereinstimmung, daß die dissoziierende Kraft des flüssigen Ammoniaks eine bedeutend geringere ist als die des Wassers. Nach den Messungen von Franklin und Kraus betragen die Verdünnungen, bei denen die nachbenannten Salze zu 50%, 75% und 90% in Wasser und Ammoniak dissoziiert sind:

	50%		75%		90%	
	H_2O	NH_3	H_2O	NH_3	H_2O	NH_3
K J	—	80	0·4	400	20	2000
K Br . . .	—	100	—	800	20	4000
KNO_3 . . .	0·5	200	5·0	1200	25	5000
$NaNO_3$ . .	0·5	—	5·0	800	33	4000
NH_4Cl . .	—	250	1·0	1500	25	5000
$AgNO_3$ . .	0·6	125	5·0	350	40	1500

Die hohen Leitvermögen der in flüssigem Ammoniak gelösten Elektrolyte würden dann also auf abnorm hohe Beweglichkeiten der Ionen in dem flüssigen Ammoniak schließen lassen. Die absoluten Geschwindigkeiten einiger einwertigen Ionen bezogen auf 1 Volt als treibende Kraft sind von Franklin und Cady[3]) bei — 33° C durch direkte Beobachtung der Verschiebung eines Meniskus gemessen worden. Sie fanden:

NH_4 . .	$133 \times 10^{-5} \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$	Br . . .	$168 \times 10^{-5} \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$
Ag . . .	103	NO_3 . .	166
K . . .	167		
Na . . .	132		

Die Beweglichkeiten sind also in der Tat mehr als noch einmal so groß als die Beweglichkeiten derselben Ionen in Wasser bei der sehr viel höheren Temperatur von 18° C.

Sehr auffallend ist das Verhalten der Lösungen von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak. Dieselben leiten den Strom wie Metalle, ohne die Elektroden zu polarisieren. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen ändert sich nur sehr wenig mit der Konzentration.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß sich nach den Messungen von Franklin und Kraus an den Lösungen verschiedener Elektrolyte die Temperaturen maximaler Leitvermögen besonders scharf nachweisen ließen:

	v	λ_{Max} bei	T (absolut)
NH_4J	50·76	227·3	308
NH_4Br	15·79	113·7	283
NH_4Cl	14·43	77·5	277
K J	34·3	196·8	298
$Cu(NO_3)_2$	28·51	106·8	277

Das dem Ammoniak chemisch nahestehende Hydrazin liefert ebenfalls gut leitende Lösungen. Lobry de Bruyn und Cohen[4]) fanden bei 25° für das in

[1]) Beibl. **23**, 802 (1899).
[2]) Wiedemann, Annalen **69**, 130 (1899).
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **49**, 383 (1904) Ref.
[4]) Beibl. **27**, 856 (1903).

Hydrazin aufgelöste Chlorid, Bromid und Jodid des Kalium die folgenden Leitvermögen:

K Cl		K Br		K J	
v	λ	v	λ	v	λ
14·7	102·90	10·3	103·51	12·9	105·65
25·4	106·70	19·3	109·24	18·8	108·85
49·7	109·34	29·9	112·73	33·2	112·88
		60·7	119·27	72·0	118·08

Die Leitvermögen steigen also mit steigender Verdünnung und sind von derselben Größenordnung wie die gleichkonzentrierter wässeriger Lösungen.

Ganz ähnlich wie für das flüssige Ammoniak scheinen die Verhältnisse für das zuerst von Walden[1]) und dann in eingehender Weise von Walden und Centnerszwer[2]) untersuchte flüssige Schwefeldioxyd zu liegen.

Das Leitvermögen des reinsten flüssigen Schwefeldioxydes, das die zuletzt genannten beiden Forscher in Händen hatten, betrug bei 0° C:

$$0{\cdot}96 \times 10^{-7}$$

liegt also zwischen den für reinstes Wasser und flüssiges Ammoniak gefundenen Werten. Diese Leitfähigkeit wird durch die geringsten Verunreinigungen durch Wasser, Schwefeltrioxyd u. dgl. m. wesentlich erhöht.

Das flüssige Schwefeldioxyd zeigt ein starkes Lösungsvermögen für die binären Elektrolyte, insbesondere für die Jodide und die Rhodanate der Alkalimetalle, sowie für die Salze der organischen Basen. Nachstehend sind die für einige Salze bei den unter v verzeichneten Verdünnungen und bei 0° C gefundenen molekularen Leitvermögen angegeben.

Salz	v = 8	16	32	64	128	256	512	1024
KJ	37·84	39·33	43·90	51·34	61·33	74·84	92·16	112·15
K Br		32·74	32·74	36·57				
K Cy S . . .		18·60	19·98	23·39				
Na J		31·78	33·59	37·95				
NH_4 J . . .		38·06	41·14	47·09				
NH_4 Cy S .	9·78	9·04	9·36	10·63				
Rb J			48·26	56·34	66·97			
$N(CH_3)H_3Cl$	7·87	8·61	10·10	12·86	16·90	22·54	30·30	40·50
$N(CH_3)_2H_2Cl$	9·57	10·31	11·83	14·14	17·43	22·86	29·45	39·33
$N(CH_3)_3HCl$	10·59	11·27	12·54	15·31	19·45	25·83	33·80	44·75
$N(CH_3)_4Cl$.	83·55	86·32	89·61	97·80	110·02	127·56	144·25	160·72

Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Schwefeldioxydes ist gering. Dieselbe beträgt nach Linde[3]) 14·8 bei 23° C

nach Schlundt[4]) 12·35 bei 22° C

nach Eversheim[5]) 14·3 bei 14·5° C
13·3 „ 32·0
11·6 „ 51·0

Das vergleichsweise hohe Leitvermögen der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Elektrolyte müßte also wie bei dem flüssigen Ammoniak nicht auf eine weit-

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2862 (1899).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **39**, 513 (1902).
[3]) Wiedemann, Annalen **56**, 95 (1895).
[4]) Journ. of physic. Chem. **5**, 515 (1901).
[5]) Drude, Annalen **8**, 539 (1902).

gehende Dissoziation der Elektrolyte in ihre Ionen, sondern auf eine große Beweglichkeit der letzteren in dem flüssigen Schwefeldioxyd zurückgeführt werden.

Der Anstieg der molekularen Leitfähigkeiten der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Elektrolyte mit steigender Verdünnung erfolgt nach ganz anderen Gesetzen als für die wässerigen Lösungen. Die Differenz:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32}$$

ist für die Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd bedeutend größer als für die wässerigen Lösungen, wo sie nach der früher besprochenen Ostwaldschen Verdünnungsregel im Durchschnitt 10 bis 12 Einheiten beträgt:

Elektrolyt	Δ	Elektrolyt	Δ
$S(CH_3)_3J$	72·07	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	32·95
$N(CH_3)_4Cl$	71·11	$N(CH_3)_3HCl$	32·21
$N(CH_3)_4J$	70·90	$N(CH_3)H_3Cl$	30·40
$N(CH_3)_4Br$	69·31	$N(CH_3)_2H_2Cl$	27·53
KJ	68·24	$N(C_7H_7)H_3Cl$	25·30
$N(C_2H_5)_4J$	60·27	$N(C_2H_5)H_3Cl$	6·01
$N(C_2H_5)_3HCl$	42·52		

Bei niedrigen Temperaturen steigt mit Erniedrigung der Temperatur das molekulare Leitvermögen in einem von der Natur des Elektrolyten und der Konzentration der Lösung abhängigen Maße bis zu einem Maximum, um dann bei weiterer Erniedrigung der Temperatur zu sinken. Das Leitvermögen bei diesen Temperaturen läßt sich darstellen durch die quadratische Formel:

$$\lambda = \lambda_0 + At + Bt^2$$

und zwar haben für die unter v verzeichneten Verdünnungen die drei Konstanten dieser Formel die folgenden Werte:

Elektrolyt	v	λ_0	A	B
KJ	120·3	65·42	— 0·2880	— 0·006703
	12·09	45·42	— 0·1475	— 0·004221
$N(C_7H_7)H_3Cl$	10·84	6·39	— 0·1149	— 0·0007306
$S(CH_3)_3J$	33·71	91·64	+ 0·1137	— 0·005160
$(NH_4)CyS$	101·4	37·82	— 0·3718	— 0·004079
	10·12	8·22	— 0·0715	— 0·001113
$N(C_2H_5)_4J$	94·56	122·78	+ 0·4730	— 0·006909
$N(CH_3)_4Cl$	109·60	106·12	+ 0·0967	— 0·009036

Die Konstante B ist für sämtliche untersuchte Elektrolyte negativ, der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab.

In wässerigen Lösungen sind die bestleitenden Elektrolyte meist durch den kleinsten Temperaturkoeffizienten ihres Leitvermögens charakterisiert; die Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd zeigen das entgegengesetzte Verhalten.

Bei der kritischen Temperatur des flüssigen Schwefeldioxydes — ca. + 157 °C — werden die Lösungen, soweit sie untersucht worden sind, praktisch Nichtleiter.

Sehr auffällige und unerwartete Resultate haben die von Walden und Centnerszwer ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen für die in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelösten Substanzen ergeben. Man hätte erwarten sollen, daß der isotonische Koeffizient i von van 't Hoff größer als 1 ausfallen würde. Das traf aber nur für eine kleine Gruppe von Elektrolyten zu, nämlich für die Jodide des Tetramethyl- und des Tetraäthylammonium. Für Kaliumjodid, Natriumjodid, Rubidiumjodid, Ammoniumjodid, Kaliumrhodanid, Ammoniumrhodanid sowie für die Chloride

der primären und sekundären Ammoniumbasen ergab sich das i kleiner als 1; für die Chloride der tertiären Ammoniumbasen, die Chloride und die Bromide der quaternären Ammoniumbasen sowie für das Trimethylsulfinjodid ergab sich das i gleich 1.

Ferner stellte sich das auffallende Resultat heraus, daß für sämtliche untersuchte Elektrolyte die isotonischen Koeffizienten mit steigender Verdünnung gegen 1 statt gegen 2 konvergieren, also für die beiden Elektrolyte, deren isotonische Koeffizienten zunächst größer als 1 sind, mit steigender Verdünnung sinken.

Ein gewisser Parallelismus zwischen den Leitfähigkeiten und den Werten der isotonischen Koeffizienten ist nicht zu verkennen: die Elektrolyte, denen eine größere Leitfähigkeit zukommt, sind auch durch größere Werte der isotonischen Koeffizienten charakterisiert.

Diese ganz anormalen und mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nicht leicht in Einklang zu bringenden Verhältnisse finden vielleicht ihre Erklärung durch die Existenz von Molekularaggregaten, die ja auch in wässerigen Lösungen nachgewiesen sind. Ferner wäre es nicht undenkbar, daß sich Additionsprodukte der Salze und des Schwefeldioxydes bilden. Die Farbenänderungen, wie z. B. die starke Gelbfärbung der Lösungen der Jodide in Schwefeldioxyd, scheinen auf chemische Vorgänge hinzudeuten. Komplexe Verbindungen von Schwefeldioxyd und Jodiden haben Péchard[1]) sowie Walden und Centnerszwer[2]) in der Tat dargestellt. Die zuletzt Genannten erhielten bei — 22° C eine in schönen roten Kristallen anschießende Verbindung von der Zusammensetzung:

$$KJ, 4\,SO_2$$

und bei tieferen Temperaturen entstehen die gelben Kristalle der Verbindung

$$KJ, 14\,SO_2$$

Die Messungen von Fox[3]) machen die Existenz solcher komplexer Verbindungen sogar in wässerigen Lösungen wahrscheinlich. Ja, es wäre gar nicht undenkbar, daß die Löslichkeit der Salze in flüssigem Schwefeldioxyd überhaupt nur eine scheinbare ist, insofern sich sofort die besagten komplexen Verbindungen bilden, die sich ihrerseits in dem flüssigen Schwefeldioxyd auflösen. Es sei als Analogon auf die interessante von Dawson und Gawler[4]) gefundene und näher untersuchte Erscheinung hingewiesen, daß das in Nitrobenzol praktisch unlösliche Kaliumjodid von dem ersteren nach Zusatz von Jod reichlich in Gestalt von Polyjodiden aufgenommen wird.

Allein damit sind die Probleme, die das Schwefeldioxyd der Chemie stellt, noch nicht erschöpft, denn Walden[5]) ist bei seinen systematischen Untersuchungen noch auf weitere, sehr merkwürdige Tatsachen gestoßen.

So fand er z. B., daß Chlor und Brom, in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelöst, leitende Lösungen geben, und zwar gelang für das Brom der sichere Nachweis, daß das äquivalente Leitvermögen wie bei den meisten Elektrolyten mit steigender Verdünnung steigt:

v	λ	v	λ
12·2	0·21	49·92	0·46
36·4	0·33	106·2	0·79
116·7	1·36	270·4	1·65
		626·2	2·89

---

1) Comptes rendus **130**, 1188 (1900).
2) Zeitschr. für physik. Chemie **42**, 432 (1903).
3) Ibid. **41**, 458 (1902).
4) Journ. of the chemic. Soc. **81**, 524 (1902).
5) Zeitschr. für physik. Chemie **43**, 385 (1903).

Jod in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelöst leitet nicht, dagegen zeigen die Auflösungen dieses Elementes in Sulfurylchlorid ($SO_2\,Cl_2$) ein wenn auch geringes, so doch sicher nachweisbares Leitvermögen. An chemische Umsetzung der Elemente mit dem Schwefeldioxyd ist kaum zu denken, da Walden nachweisen konnte, daß das in Schwefeldioxyd aufgelöste Sulfurylchlorid schlechter leitet als Chlor. Man muß also den in Schwefeldioxyd aufgelösten Elementen ein ihnen eigentümliches Leitvermögen zuschreiben. Das ist an sich nicht überraschend, da es ja kaum eine Substanz geben wird, die den Strom absolut nicht leitet. Die Schwierigkeit liegt nur in dem Umstande, daß, wenn man an der Theorie der elektrolytischen Dissoziation festhalten will, es nicht leicht ist, sich eine Vorstellung darüber zu bilden, welches die Ionen sind, die den Transport der Elektrizität bewerkstelligen. Am leichtesten würde die Vorstellung von v. Helmholtz darüber Auskunft geben, derzufolge eine Chlormolekel als die Verbindung eines positiv und eines negativ geladenen Chloratomes:

$$\overset{+}{Cl} - \overset{-}{Cl}$$

zu betrachten ist, und es hat durchaus nichts Widersinniges an sich, eine Spaltung der Chlormolekel in diese Ionen innerhalb einer verdünnten Lösung anzunehmen.

Die Begriffe Kation und Anion sind gewiß nichts Absolutes, sondern ganz relative Begriffe, insofern es von der chemischen Beschaffenheit der zu einer Verbindung zusammentretenden Elementaratome abhängen wird, welches derselben die Rolle des Kation, welches die des Anion übernimmt. Jod hat in seinen Verbindungen mit Metallen zweifellos den Charakter eines Anion, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es in seiner Verbindung mit Chlor oder Brom als Kation fungiert. Walden hat nachgewiesen, daß die in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelösten Verbindungen

$$J\,Cl,\ J\,Cl_3 \text{ und } J\,Br$$

leitende Lösungen geben. Er fand bei 0° C

J Cl		J Cl₃		J Br	
v	λ	v	λ	v	λ
10	0·75	100	0·71	10	3·41
100	0·86	1000	2·43	100	23·89
1000	4·65			1000	52·66

Die Temperaturkoeffizienten der Leitvermögen dieser Lösungen sind meist negativ.

Im allgemeinen tritt das Steigen des äquivalenten Leitvermögens mit steigender Verdünnung besonders scharf bei tieferen Temperaturen hervor. Ebenso wies Walden nach, daß die Verbindungen:

$$P\,Br_3;\ P\,Br_5;\ As\,Br_3;\ Sn\,Cl_4;\ Sn\,Br_4;\ Sn\,J_4;\ Sb\,Cl_5;\ S_2\,Br_2;$$

in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, meßbares Leitvermögen zeigen. Das ist umso interessanter, als er für $P\,Br_3;\ Sn\,Cl_4;\ Sb\,Cl_5$ hatte nachweisen können, daß sie Nichtleiter sind und daß ihnen auch kein Ionisierungsvermögen zukommt.

Die tertiären Basen Chinolin, Pyridin etc. geben sowohl in flüssigem Schwefeldioxyd als auch in Arsentrichlorid und Phosphoroxychlorid ziemlich gut leitende Lösungen, und zwar steigt das Leitvermögen mit steigender Verdünnung der Lösung. Hier liegt die Vermutung nahe, daß die Stromleitung durch die Ionen komplexer Verbindungen bewerkstelligt wird, die sich durch Addition einer oder mehrerer Molekeln des Lösungsmittels in der Lösung bilden.

Auffallend groß ist das Leitvermögen der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Derivate des Triphenylmethan:

$(C_6H_5)_3-C-Cl$		$(C_6H_5)_3-C-Br$	
v	λ	v	λ
19·53	8·45	229·8	131·38
36·2	10·06	426·6	141·80
105·4	15·91	1000·1	155·73
252·0	22·22	2052·0	165·62

Das Leitvermögen des Bromides kommt dem besonders gut leitender Elektrolyte gleich.

Schlundt[1]) hat im Verlaufe seiner wertvollen Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten einer großen Anzahl von anorganischen und organischen Lösungsmitteln gefunden, daß der wasserfreien Blausäure eine Dielektrizitätskonstante zukommt, die größer ist als die des Wassers, nämlich 96. Es gelang denn auch Centnerszwer[2]) der Nachweis, daß einige in wasserfreier Blausäure aufgelöste Elektrolyte ein bedeutend größeres Leitvermögen besitzen als in ihren wässerigen Lösungen. Er fand bei 0° C die folgenden Leitvermögen:

KJ

in Blausäure		in Wasser	
v	λ	v	λ
16	264	25·3	77·7
32	271	50·6	83·98
64	279	75·9	87·06
128	285		
256	293		
512	300		
1024	307		

$S(CH_3)_3J$

in Blausäure		in Wasser	
v	λ	v	λ
16	275	32	75·37
32	291	64	79·09
64	303	128	83·45
128	313	256	84·93
256	319		
512	326		
1024	331		

Diese beiden Elektrolyten leiten also in Blausäure ungefähr viermal so gut als in gleich konzentrierten wässerigen Lösungen. Der geringe Anstieg des molekularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung in den Blausäurelösungen läßt ferner darauf schließen, daß die Elektrolyte einer weitgehenden Dissoziation in ihre Ionen verfallen, was angesichts der hohen Dielektrizitätskonstante der Blausäure nach der Nernstschen Regel zu erwarten war.

Allein das trifft, wie Kahlenberg und Schlundt[3]) nachgewiesen haben, nicht allgemein zu. Die genannten amerikanischen Forscher zeigten zunächst, daß die Nichtelektrolyte Phenol, Glyzerin, Alkohol, Harnstoff etc. auch in Blausäure

[1]) Journ. of physic. Chem. 5, 157 (1901); 5, 503 (1901); 8, 122 (1904). Vgl. auch H. E. Eggers, Ibid. 8, 14 (1904).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 39, 217 (1901).
[3]) Journ. of physic. Chem. 6, 447 (1902).

keine leitenden Lösungen geben. Essigsäure, Cyanessigsäure, Trichlormilchsäure, Arsentrichlorid, Antimontrichlorid u. a. m. geben sehr schlecht leitende Lösungen. Es ergaben sich z. B. bei 0° C die folgenden Leitvermögen:

Essigsäure		Antimontrichlorid	
v	λ	v	λ
0·0883	0·0016	0·709	0·77
0·1208	0·0045	2·269	0·41
0·4325	0·0233	3·123	0·40
1·371	0·0798	6·188	0·45
10·52	0·623	28·08	1·19

Trichloressigsäure, die in wässerigen Lösungen zu den stark dissoziierten Elektrolyten gehört, ergab in Blausäurelösungen die folgenden Leitvermögen:

v	λ
0·3990	0·068
0·5588	0·087
1·062	0·128
2·402	0·210
6·068	0·359
36·59	1·809

Silbernitrat, das sich in der wasserfreien Blausäure nur spärlich auflöst, gibt schlechter leitende Lösungen als bei gleicher Konzentration in Wasser:

v	λ
31·08	16·01
104·80	17·49
392·0	24·71

Kaliumjodid, Kaliumrhodanat, Kaliumpermanganat, Kaliumcyanat, Eisenchlorid, Kaliumplatincyanid geben in Blausäure sehr gut leitende Lösungen, wie ja schon Centnerszwer gefunden hatte:

KJ		KCNS		$KMnO_4$	
v	λ	v	λ	v	λ
12·04	254·1	1·679	132·1	5·534	142·1
27·07	278·0	2·799	169·3	9·890	214·1
81·57	300·4	5·826	214·1	23·40	263·5
212·60	308·2	22·20	275·1	104·50	310·5
452·50	324·8			195·0	340·2
				1329·0	511·0

Diese Lösungen zeigen sämtlich ein höheres Leitvermögen als die gleich konzentrierten wässerigen Lösungen.

Ganz auffallende Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure in wasserfreier Blausäure. Das Leitvermögen dieser Lösungen ist bedeutend geringer als das gleich konzentrierter wässeriger Lösungen. Doch ließ sich, besonders für die Salzsäure, eine sehr starke Veränderlichkeit des Leitvermögens mit der Zeit konstatieren. Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, daß es sich nicht mehr um die einfache Auflösung der Salzsäure in der wasserfreien Blausäure gehandelt hat, sondern daß die beiden Substanzen durch chemische Einwirkung auf einander schlecht leitende Produkte geliefert hatten.

Walden[1]) hat bei systematischem Suchen nach anorganischen Lösungsmitteln eine ganze Anzahl solcher Substanzen gefunden, die relativ gut leitende Lösungen liefern.

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902).

Phosphoroxychlorid z. B. ist imstande, anorganische und organische Elektrolyte aufzulösen, und zwar kommen den Lösungen vergleichsweise hohe Leitvermögen zu:

Trimethylsulfinjodid (25° C).

v	λ
204	28·09
408	32·65
612	35·04
1224	39·55

Die Dielektrizitätskonstante des Phosphoroxychlorides ist nicht hoch, dieselbe beträgt nach den Messungen von Schlundt bei 22° C

13·9

Dasselbe gilt von Arsentrichlorid, dessen Dielektrizitätskonstante ebenfalls vergleichsweise niedrig ist (12.35 bei 21° C):

Trimethylsulfinjodid (25° C)		Tetraäthylammoniumjodid (25° C)	
v	λ	v	λ
250	54·68	320	55·68
500	61·55	480	57·58
750	64·58	640	58·66
1000	70·80	1280	62·08

und das Antimontrichlorid (D. C = 33·2 bei 75° C):

Kaliumbromid (80° C)

v	λ
100	85·78
200	105·24

Ferner das Arsentribromid. Es löst Zinnjodür zu gut leitenden Lösungen, in denen, wie Walden aus der hohen Gefrierpunkterniedrigung schloß, der gelöste Elektrolyt einer ziemlich weit gehenden Dissoziation verfallen sein muß. Die Dielektrizitätskonstante ist jedoch auffallend klein: 8·83 bei 25° C ebenfalls nach den Bestimmungen von Schlundt.

Chlorschwefelsäure löst Kaliumbromid auf. Das Leitvermögen dieser Lösungen ist nur gering und nimmt mit steigender Verdünnung ab.

Wasserfreie Schwefelsäure sowie Schwefelsäuredimethylester scheinen ebenfalls imstande zu sein, die in ihnen gelösten Elektrolyte in ihre Ionen zu spalten, trotzdem die wasserfreie Schwefelsäure nach Schlundt die auffallend geringe Dielektrizitätskonstante 3·56 bei 21° C hat.

Das Leitvermögen angenähert gleich konzentrierter Auflösungen von Tetraäthylammoniumjodid bei 25° C verglichen mit den Dielektrizitätskonstanten der von Walden angewendeten Lösungsmittel ergibt die folgende Übersicht:

Lösungsmittel	v	λ	D. C.
Phosphoroxychlorid . .	500	35·56	13·9
Arsentrichlorid	480	57·68	12·35
Sulfurylchlorid	500	20·82	9·15
Thionylchlorid	514	27·10	9·05

Offenbar sind also die Beweglichkeiten der Ionen in diesen Lösungsmitteln sehr verschieden, denn die von Walden gefundenen Leitvermögen verlaufen den Dielektrizitätskonstanten keineswegs parallel.

Nach Carrara betragen die Volume in verschiedenen Lösungsmitteln, die einer Dissoziation von 76% des Triäthylsulfinjodides entsprechen, verglichen mit den von Drude[1]) ermittelten Dielektrizitätskonstanten:

Lösungsmittel	Volum	D. C.
Wasser	8	81
Methylalkohol . . .	39·6	32·5
Äthylalkohol . . .	504·0	21·7
Propylalkohol . . .	1015·0	12·3
Allylalkohol	89·0	20·6
Azeton	498·0	20·7

Hier steigt — bis auf die Ausnahme mit dem Allylalkohol — das dem gleichen Dissoziationsgrade entsprechende Volum mit abnehmender Dielektrizitätskonstante.

Die Volume, die einer Dissoziation von 75% des in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelösten Kaliumjodides entsprechen, ergeben folgenden Vergleich mit den Dielektrizitätskonstanten der fraglichen Lösungsmittel:

Lösungsmittel	Volum	D. C.
Wasser	0·4	81
Methylalkohol . . .	29·0	32·5
Ammoniak	400·0	22·0
Azeton	128·0	20·5
Pyridin	1100·0	12·4

Auch hier kommt im großen und ganzen in Übereinstimmung mit der Nernstschen Regel einer Flüssigkeit mit geringerer Dielektrizitätskonstante ein geringeres Dissoziationsvermögen zu.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Nitrile. Dieselben geben, worauf Dutoit und Aston in einer Arbeit, auf die wir alsbald zurückkommen, zuerst hingewiesen haben, relativ gut leitende Lösungen. Die Genannten fanden z. B. für das molekulare Leitvermögen des in Azetonitril aufgelösten Silbernitrates bei 25° C:

v	λ
8	57·93
128	125·75

und für das in Benzonitril aufgelöste Silbernitrat bei derselben Temperatur:

v	λ
9·43	5·51
151·96	17·41

Für die homologen Nitrile bestätigt sich nach den Messungen von Schlundt die Nernstsche Regel wie für die Alkohole vortrefflich. Die folgende Vergleichung der Leitvermögen von Silbernitrat läßt das erkennen:

Lösungsmittel	v	λ	D. C.
Azetonitril	64·0	110·23	36·4
Proprionitril . . .	63·7	48·79	26·5
Butyronitril . . .	75·6	27·00	20·3

Bei dem Vergleich nicht homologer Nitrile trifft diese Gesetzmäßigkeit jedoch nicht mehr zu. Benzonitril und Propionitril haben sehr angenähert dieselben Dielektrizitätskonstanten — 26 bez. 26·5 — dagegen leiten Auflösungen von Silbernitrat in Benzonitril schlechter als solche in Proprionitril:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **23**, 267 (1897).

Benzonitril		Propionitril	
v	λ	v	λ
24·06	8·14	32·0	36·14
58·98	11·90	63·7	48·90
83·92	14·25		

Pyridin hat eine bedeutend kleinere Dielektrizitätskonstante als Butyronitril (12·4, beziehlich 20·3). Dagegen leiten Lösungen von Silbernitrat in Pyridin bedeutend besser als solche in Butyronitril:

Pyridin		Butyronitril	
v	λ	v	λ
60·9	32·07	75·6	27·00
140·7	38·49	150·4	34·12

Kahlenberg[1]) bestätigte scheinbar die Nernstsche Regel für das in Methyl-, beziehlich in Äthylsulfocyanat aufgelöste Silbernitrat (D. C. = 33·3, beziehlich 31·2):

Methylsulfocyanat		Äthylsulfocyanat	
v	λ	v	λ
3·327	15·73	17·95	7·62
21·27	29·98	49·32	10·11
53·67	39·92	90·53	11·99
		266·10	37·41

Auffallend ist nur dabei, daß trotz der enormen Dielektrizitätskonstante der Blausäure das in dieser aufgelöste Silbernitrat schlechter leitet als das in den Sulfocyanaten gelöste.

Ganz unerwartete Erscheinungen konstatierten ferner Kahlenberg und Ruhoff[2]) bei der Bestimmung der Leitvermögen von Silbernitrat, Kadmiumjodid und Eisenchlorid in Amylamin. Das letztere hat nach den Messungen von Schlundt die sehr kleine Dielektrizitätskonstante 4·5, sollte also schlecht leitende Lösungen geben. Das ist auch der Fall:

$AgNO_3$		CdJ_2		$FeCl_3$	
v	λ	v	λ	v	λ
0·4001	0·530	0·781	0·465	5·021	0·217
0·4351	0·639	0·891	0·534	13·43	0·158
0·5096	0·870	1·095	0·542	18·34	0·138
0·6206	1·128	1·237	0·480	27·05	0·086
0·8629	1·402	1·450	0·346		
1·158	1·476	1·738	0·187		
1·685	1·376	2·473	0·034		
2·302	1·144	5·482	0·002		
2·850	0·908				
3·261	0·744				
6·330	0·168				
11·45	0·038				
31·07	0·008				
81·63	0·002				

Die Leitvermögen sind also in der Tat klein, für Silbernitrat und Kadmiumjodid ergibt sich jedoch die merkwürdige und vom Standpunkt der Dissoziations-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **46**, 64 (1903).
[2]) Journ. of physic. Chem. 7, 254 (1903).

theorie aus schwer zu erklärende Erscheinung, daß das äquivalente Leitvermögen mit steigender Verdünnung zunächst bis zur Erreichung eines Maximums steigt, um dann nahezu auf den Wert Null herabzusinken.

Unter einem wesentlich anderen Gesichtspunkt haben Dutoit und Aston[1]) sowie Dutoit und Friderich[2]) die uns augenblicklich beschäftigende Frage behandelt. Man war zu der Vermutung geführt worden, daß nur Sauerstoff enthaltende Körper eine nennenswerte Dissoziationskraft aufzuweisen haben. Dutoit und Aston zeigten aber, daß auch eine sauerstoffreie Flüssigkeit wie das Propionitril eine sehr namhafte Dissoziationskraft ausübt. Es ergab sich für das molekulare Leitvermögen des in Propionitril aufgelösten Silbernitrates bei 25° C:

v	λ
32	37·1
63·7	48·90

und für das Leitvermögen des in Azetonitril aufgelösten Silbernitrates:

v	λ	v	λ
8	57·93	256	139·78
16	75·79	286·8	147·01
32	93·44	569·6	156·80
64	110·24	1141·4	169·34
128	125·75	∞	170·08

Es ist hervorzuheben, daß diese Leitvermögen sehr angenähert dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen:

v	$k \times 10^2$
8	2·2
16	2·2
32	2·1
64	1·9
128	1·6
256	1·5

Auch für eine Reihe von Ketonen erwiesen sie zuerst, daß dieselben leitende Lösungen geben.

Hervorzuheben ist, daß sich die molekularen Leitvermögen der in den untersuchten organischen Flüssigkeiten aufgelösten Elektrolyte sehr analog dem der in Wasser aufgelösten Elektrolyte verhielt: die Leitvermögen konvergieren mit steigender Verdünnung gegen einen Grenzwert und der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens war für die in demselben Lösungsmittel aufgelösten Elektrolyte sehr angenähert gleich groß.

Ganz abnorm erwies sich das Verhalten des in organischen Lösungsmitteln aufgelösten Kadmiumjodides, insofern sich das molekulare Leitvermögen nur ganz unbedeutend mit der Temperatur und der Verdünnung ändert:

Kadmiumjodid in

Azetophenon (25° C)		Azetonitril (25° C)	
v	λ	v	λ
128	2·13	107·8	36·78
256	2·23	214·7	40·08

[1]) Comptes rendus **125**, 240 (1897).
[2]) Bullet. d. l. Soc. chim. de Paris (3) **19**, 321 (1898).

bei 50° C	
128	2·02
256	2·23

Dutoit und **Aston** wiesen nun darauf hin, daß alle organischen Flüssigkeiten, deren Oberflächenenergie[1]) vermuten läßt, daß die Molekeln der Flüssigkeit dasselbe Gewicht haben wie die der Dämpfe, kein Ionisierungsvermögen zeigen. Dahin gehören die Äther, die Ester, die Kohlenwasserstoffe. Alle Flüssigkeiten hingegen mit ausgeprägtem Ionisierungsvermögen haben eine Oberflächenenergie, die darauf schließen läßt, daß in der Flüssigkeit mehr oder weniger komplexe Molekeln vorhanden sind. Es hat nach der Gesamtheit der bisher gemachten Beobachtungen in der Tat den Anschein, als wenn das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, das den Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln zukommt, von der Viskosität, mittelbar also von den Bewegungshindernissen, welchen die Ionen in den verschiedenen Flüssigkeiten begegnen, sowie von dem Assoziationsfaktor der Lösungsmittel abhängt.

In der nachfolgenden, der Abhandlung von **Dutoit** und **Friderich** entnommenen Tabelle sind die verschiedenen Lösungsmittel nach den aufsteigenden Werten ihrer Viskosität (η) geordnet, unter x sind die entsprechenden Assoziationsfaktoren verzeichnet und daneben die unendlicher Verdünnung entsprechenden molekularen Leitvermögen der benannten Elektrolyte bei 25° C, beziehlich den neben den Leitvermögen angegebenen Temperaturen, eingetragen:

Lösungsmittel	η	x	NaJ	$AgNO_3$	$(CH_3)_3SJ$	KJ	KNO_3	KCl	$(NH_4)CyS$
Azeton	0·0031	1·30	149	—	177·5	163·7	—	—	—
Azetonitril	0·0033	1·60	170	—	—	—	—	—	191·3
Propionitril	0·0040	1·40	85 (20° C)	—	—	—	—	—	90·4
Methyläthylketon	0·0041	1·15	—	—	—	—	—	—	26·6 (20° C)
$CH_3—CO—C_3H_7$	0·0044	1·10	—	—	—	—	—	—	16 (20° C)
$CH_3—OH$	0·0055	3·40	96	—	142·4	122·3	—	—	—
Butyronitril	0·0056	1·25	67	44·7	—	—	—	—	—
HNO_3	0·0068	1·80	—	—	—	—	99·9 (0° C)	—	—
H_2O	0·0089	3·60	129·1	128·6	114·8	154·1	141·4	149·9	—
$C_2H_5—OH$	0·0109	2·70	40 (18° C)	38 (18° C)	57·4	48·9	—	—	—
$C_3H_5—OH$	0·0130	1·90	—	—	34	—	—	—	—
Ameisensäure	0·0162	3·70	—	—	—	—	—	63·8	—
Azetophenon	0·0180	1·05	—	—	—	—	—	—	7·44
$C_3H_7—OH$	0·0200	2·30	—	—	27·6	—	—	—	—
i. $C_3H_7—OH$	0·0210	2·90	—	—	23·4	—	—	—	—
i. $C_4H_9—OH$	0·0340	1·90	20	—	3·2	—	—	—	—
$C_5H_{11}—OH$	0·0430	2·00	—	—	2·13	—	—	—	—
Glyzerin	5·7400	1·80	—	—	—	1·91	—	—	—

[1]) Vgl. Ramsay und Shields, Zeitschr. für physik. Chemie **12**, 433 (1893).

Die von Dutoit und seinen beiden Mitarbeitern gemutmaßte Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen organischer Flüssigkeiten und der Assoziation einfacher Molekeln zu Flüssigkeitsmolekeln trifft also in vielen Fällen zu. Eine allgemein gültige Regel ist das aber nicht, wie Kahlenberg und Lincoln[1]) sowie H. Euler[2]) nachgewiesen haben.

Die Messungen der beiden zuerst genannten Forscher haben im großen und ganzen den von Nernst verlangten Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und seiner ionisierenden Kraft bestätigt, indem sich in der Mehrzahl der Fälle ergeben hat, daß Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante relativ gut leitende Lösungen geben. Allerdings gilt, wie wir bereits gesehen haben, diese Regel auch nicht vollkommen ausnahmslos. So gibt z. B. Äthylazetat trotz seiner relativ kleinen Dielektrizitätskonstante (6·5) ziemlich gut leitende Lösungen, jedenfalls ebenso gut leitende Lösungen wie das Cyanäthylazetat, dem eine sehr viel größere Dielektrizitätskonstante (26·7) zukommt.

Jedenfalls scheint aber die Assoziation der Molekeln des Lösungsmittels nicht von dem entscheidenden Einfluß auf die ionisierende Kraft desselben zu sein, wie Dutoit behauptet hat. So geben z. B. Nitrobenzol und Benzonitril ziemlich gut leitende Lösungen, entsprechend ihren hohen Dielektrizitätskonstanten:

32·19 für Nitrobenzol,
26·0 für Benzonitril,

während die Assoziationskoeffizienten dieser beiden Flüssigkeiten nach den Messungen von Ramsay und Shields nur gering sind:

0·93 — 1·13 für Nitrobenzol,
0·97 — 1·02 für Benzonitril.

Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Messungen von H. Euler. Derselbe ermittelte das Leitvermögen einiger Salze in notorisch nicht assoziierten Lösungsmitteln von relativ hoher Dielektrizitätskonstante. In der nachfolgenden kleinen Tabelle bezeichnet

D. C. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,
m die in einem Liter der Lösung enthaltene Anzahl von Grammolekulargewichten der gelösten Substanz,
λ das molekulare Leitvermögen.

Lösungsmittel	D. C.	KJ		NaJ		NaBr	
		m	λ	m	λ	m	λ
Nitrobenzol . .	34	0·001	19	0·001	10		
		0·0005	19	0·0005	10		
		0·000025	19·5				
Benzonitril . . .	26			0·005	15	0·0025	15
				0·0025	13	0·00125	14
				0·00125	11		

Es macht sich für die in Nitrobenzol aufgelösten Salze die sonderbare Erscheinung geltend, daß das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung kaum steigt, während für die beiden in Benzonitril gelösten Salze das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung sinkt.

Diese beiden nicht assoziierten Lösungsmittel gaben also relativ gut leitende Lösungen, wie es gemäß der ziemlich hohen Dielektrizitätskonstante zu erwarten war.

---

[1]) Journ. of physic. Chemistry **3**, 12 (1899); vgl. auch Lincoln, Ibid. **3**, 457 (1899).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **28**, 619 (1899).

Sehr stark assoziiert sind die Fettsäuren. Der Assoziationskoeffizient beträgt für:

Buttersäure	1·58
Isobuttersäure . .	1·45
Valeriansäure . . .	1·36

Das Leitvermögen der oben angeführten Salze ist aber in den Fettsäuren nach Euler kleiner als 0·01.

Nach der Theorie von Nernst war dieser Befund zu erwarten, denn die Dielektrizitätskonstanten der genannten Säuren sind nach den Messungen von Jahn und Moeller[1]) sowie von Drude[2]) klein. Dieselben betragen:

	Jahn und Moeller	Drude
Buttersäure	2·89	2·85
Isobuttersäure . . .	2·64	2·60
Valeriansäure . . .	2·64	2·67

Auch die von J. W. Brühl geäußerte Vermutung, daß alle stark dissoziierenden Lösungsmittel ungesättigte Verbindungen seien, hat sich durchaus nicht allgemein bestätigt. Abgesehen davon, daß die Auffassung des Wassers als ungesättigte Verbindung denn doch einigermaßen kühn ist, haben sich auch gewiß ungesättigte Verbindungen wie Phosphortrichlorid und Phosphortribromid als nicht dissoziierend, das gesättigte Phosphoroxychlorid hingegen als verhältnismäßig stark dissoziierend erwiesen.

Die Frage verwickelt sich noch dadurch, daß, wie Walden in der oben angeführten Untersuchung hervorhebt, die Natur des aufgelösten Stoffes von dem größten Einfluß ist. So fand Walden, daß die binären Elektrolyte in Phosphoroxychlorid und Arsentrichlorid relativ gut leitende Lösungen geben, während die Auflösung der in Wasser sehr stark dissoziierten Tribromessigsäure sowie des Kobaltjodides fast gar nicht leiteten.

Sehr beachtenswert ist die Bemerkung von Walden, daß alle stark dissoziierenden Lösungsmittel ein meßbares eigenes Leitvermögen haben. Das Phosphoroxychlorid leitet wie mäßig gutes Wasser, das stark dissoziierende Antimontrichlorid leitet sogar ziemlich gut und auch die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniak ist jedenfalls höher als die guten Wassers. Allen absoluten Nichtleitern der Elektrizität scheint kein Dissoziationsvermögen zuzukommen. Flüssiges Cyan z. B. hat ein unmeßbar kleines Leitvermögen. Centnerszwer fand denn auch, daß die Auflösungen von Pikrinsäure, Trichloressigsäure und Tribromessigsäure in flüssigem Cyan nicht leiten.

Bei den Untersuchungen über das Leitvermögen nicht wässeriger Lösungen sind mancherlei Tatsachen zu unserer Kenntnis gekommen, die mit den Anschauungen der Arrheniusschen Theorie nur schwer, wenn überhaupt zu vereinen sind, und die Kahlenberg[3]) in einer sehr bemerkenswerten, aber von allerlei Mißverständnissen nicht ganz freien Abhandlung zusammengestellt hat.

So nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung ab statt zu für:

Natriumjodid und Natriumbromid in Benzonitril (Euler),
Silbernitrat in Piperidin (Lincoln),
Eisenchlorid in Pyridin und Benzaldehyd (Kahlenberg und Lincoln),
Kobaltchlorid in Phosphoroxychlorid (Walden).

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 392 (1894).
[2]) Ibid. **23**, 267 (1897).
[3]) Journ. of physic. Chem. 5, 339 (1901).

Andererseits ist man auf Lösungen gestoßen, in denen das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung erst zu- und dann abnimmt:

Eisenchlorid in Paraldehyd (Euler),
Tribromessigsäure in Phosphoroxychlorid (Lincoln),
Silbernitrat und Kadmiumjodid in Amylamin (Kahlenberg und Ruhoff).

Die Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe von Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen lassen nicht durchweg auf eine Dissoziation des gelösten Stoffes schließen. Silbernitrat hat nach Werner in Pyridin und Benzonitril scheinbar das normale Molekulargewicht, die Lösungen leiten aber, wie Kahlenberg und Lincoln nachgewiesen haben. Dutoit und Friderich fanden für Kadmiumjodid, Lithiumchlorid, Natriumjodid, Quecksilberchlorid und Ammoniumrhodanid in Azeton scheinbar die normalen Molekulargewichte, trotzdem die Lösungen leiten. Auf die merkwürdigen Befunde von Walden für die in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelösten Elektrolyte ist schon früher hingewiesen worden.

Alle diese Beobachtungen sind mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nur durch die Annahme in Einklang zu bringen, daß in den Lösungen Molekularaggregate vorhanden sind, die zum Teil in einfache Molekeln und in freie Ionen zerfallen. Eine Bestimmung des Dissoziationsgrades ist wegen der Kompliziertheit der Erscheinungen kaum denkbar.

Es muß hier aber einem weitverbreiteten Irrtum entgegengetreten werden, in den auch Kahlenberg verfällt. Derselbe hat durch seine Schüler Koch und Roy D. Hall Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen in recht konzentrierten Lösungen bestimmen lassen und ermittelte für konzentrierte und verdünnte Lösungen die Leitvermögen bei 0° C und 95° C. Abgesehen davon, daß die Genauigkeit der kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen viel zu wünschen übrig läßt, beziehen sich die Beobachtungen auch auf Lösungen, die viel zu konzentriert sind, als daß man zur Berechnung der Molekulargewichte der gelösten Körper die einfachen van 't Hoffschen Gesetze anwenden könnte. So wurden z. B. für Lösungen von Kochsalz, die N Mole in 1000 *gr* Wasser gelöst enthielten, die folgenden Gefrierpunktserniedrigungen (Δ) gefunden und daraus die unter M verzeichneten Molekulargewichte des gelösten Kochsalzes berechnet

N	Δ	M
0·2043	0·693	32·6
0·4936	1·512	31·9
0·5077	1·750	32·1
0·6713	2·300	32·3
0·8400	2·866	32·4
0·9814	3·395	31·7

Das Molekulargewicht des gelösten Kochsalzes bleibt also praktisch unverändert, während das Leitvermögen mit steigender Verdünnung kontinuierlich ansteigt. Daß die Abstände zwischen den aus dem Leitvermögen und den aus diesen Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Dissoziationsgraden ganz enorme sind, kann nicht wundernehmen, da das Leitvermögen für so konzentrierte Lösungen kein Maß für den Dissoziationsgrad abgibt und die aus den Gefrierpunktserniedrigungen mit Hilfe des einfachen van 't Hoffschen Gesetzes berechneten Dissoziationsgrade ganz illusorische sind.

Auch das scheinbar so verschiedenartige Verhalten der verschiedenen Salztypen ist nicht so wunderbar, wie es Kahlenberg erscheint, da es ganz unmöglich ist, mit Hilfe irgend einer Theorie vorherzusagen, in welcher Richtung die einfachen,

nur für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze zu modifizieren sind, um sie auf so konzentrierte Lösungen anwenden zu können. Kahlenberg ist gar nicht berechtigt zu behaupten, daß die untersuchten Sulfate des Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer in normalen Lösungen die normalen Gefrierpunktserniedrigungen zeigen, denn wir wissen gar nicht, welche Gefrierpunktserniedrigung für eine normale Lösung normal oder anormal ist; wir wissen nur, daß die van 't Hoffschen Gesetze für so konzentrierte Lösungen nicht mehr gelten. Auch die merkwürdige Tatsache, daß Mangansulfat, weniger deutlich auch das Zinksulfat, mit steigender Konzentration erst ein Ansteigen bis zu einem Maximum und dann wieder eine Abnahme des scheinbaren Molekulargewichtes zeigen, ist eine Illusion: die betreffenden Molekulargewichte können ja für so konzentrierte Lösungen vorläufig gar nicht berechnet werden.

Dasselbe gilt von den merkwürdigen Schlüssen, die Kahlenberg für konzentrierte Lösungen aus den gefundenen Siedepunktserhöhungen zieht. So nimmt es ihn wunder, daß die Salze Natriumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumchlorid und Kaliumjodid in Lösungen von 1 % bis 30 % Salzgehalt scheinbar Molekulargewichte zeigen, die mit steigender Konzentration sinken; ebenso daß für die Chloride des Barium und des Magnesium die scheinbaren Molekulargewichte in Lösungen von 22 %, beziehungsweise 54 % Salzgehalt unter ein Drittel des theoretischen Wertes sinken. Diese ganzen Molekulargewichte sind eben rein illusorisch. Auch daß der Gang der scheinbaren Molekulargewichte, wie sie sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnen, ein ganz anderer ist wie bei den aus den Siedepunktserhöhungen erschlossenen, kann nicht in Verwunderung setzen. Die Thermodynamik lehrt, daß die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung beliebiger Konzentration gegeben ist durch den Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p = -\frac{T^2 \varphi}{r}\ ^{1)}$$

und die Siedepunktserhöhung durch die ganz analoge Formel:

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial c}\right)_p = \frac{T'^2 \varphi}{r'}$$

wenn r, beziehungsweise r′ die auf die Masseneinheit des Lösungsmittels bezügliche Gefrier-, beziehungsweise Verdampfungswärme gibt. φ ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur und der Konzentration, von der wir vorläufig gar nichts wissen, als daß sie stets positiv sein muß.

Wie kann man von einer solchen Funktion erwarten, daß sie bei 0° C dieselbe Abhängigkeit von der Gleichgewichtstemperatur zeigt wie bei 100° C? ja daß nur in einer Versuchsreihe wie für Kochsalz, wo die Siedepunkte um 7° C, oder für Kaliumchlorid, wo sie gar um 8° C auseinanderliegen, sich etwas Übersichtliches folgern läßt? Die komplizierten Vorgänge innerhalb der konzentrierten Auflösung eines Elektrolyten sind theoretisch noch gar nicht zu übersehen und können daher keinerlei Instanz weder für noch gegen irgend eine Theorie abgeben.

Merkwürdig ist, was ja auch von Diterici[2]) und Smits[3]) für die Dampfspannungen, von Biltz[4]) für die Gefrierpunktserniedrigungen gefunden worden ist, daß Kaliumchlorat sowie die Nitrate des Kalium und des Silbers sehr einfache Verhältnisse zu geben scheinen.

1) Vgl. Planck, Thermodynamik p. 190.
2) Wiedemann, Annalen **42**, 513 (1893); **62**, 616 (1897).
3) Zeitschr. für physik. Chemie **39**, 385 (1902).
4) Ibid. **40**, 185 (1902).

Die scheinbaren Molekulargewichte nehmen mit steigender Konzentration regelmäßig zu, für Caesiumnitrat hat Biltz mit Hilfe der van 't Hoffschen Formel aus den Gefrierpunktserniedrigungen Ionenkonzentrationen berechnet, die dem Ostwaldschen Gesetz entsprechen. Für die Sulfate erhält man in den verdünnteren Lösungen (ca. 3%) scheinbare Molekulargewichte, die etwas höher sind als die theoretischen. Dieselben nehmen mit steigender Konzentration erst zu, dann ab und sinken für konzentrierte Lösungen unter den theoretischen Wert.

Ferner wird bei der Untersuchung nicht wässeriger Lösungen nur zu häufig übersehen, daß der Schluß von dem Leitvermögen auf den Dissoziationsgrad kein ganz strenger ist, da das Leitvermögen des jeweilig untersuchten Elektrolyten außer von seinem Dissoziationsgrad auch von der Beweglichkeit seiner Ionen in dem jeweilig untersuchten Lösungsmittel abhängt. Über die Abhängigkeit dieser Beweglichkeiten von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels wissen wir aber bis jetzt schlechterdings gar nichts und können auch theoretisch in dieser Hinsicht nichts vorhersagen.

Dazu kommt noch eines. Die an nicht wässerigen Lösungen beobachteten Erscheinungen erinnern in mehr als einer Hinsicht an die Phänomene, die bei den Messungen über die Ionisation der Gase aufgedeckt worden sind. Auch hier stieß man auf schwer verständliche Komplikationen, die ihre befriedigende Erklärung erst fanden, als man die Annahme machte, es fände eine gewissermaßen sekundäre Ionisierung innerhalb des Gases durch den Stoß der Ionen gegen nicht dissoziierte Molekeln statt. Dann ist allerdings das Leitvermögen der Gassäule keine Konstante mehr, sondern eine Funktion der Potentialdifferenz, mittelbar also auch der Stromintensität. Es wäre von hohem Werte, wenn man sein Augenmerk bei ferneren Untersuchungen darauf richtete, ob das Leitvermögen der Elektrolyte in den schlecht leitenden, nicht wässerigen Lösungen von der Potentialdifferenz unabhängig ist oder nicht.

Bis jetzt sind die im vorstehenden besprochenen Untersuchungen an allgemeinen Ergebnissen nicht übermäßig fruchtbar gewesen.

Abgesehen von dem Resultat, daß in der Tat den Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskonstante im allgemeinen ein größeres Dissoziationsvermögen eigentümlich ist, hat sich aus den Messungen von Völlmer über das Leitvermögen von äthylalkoholischen Lösungen noch die eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit ergeben, daß die auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögen von wässerigen und alkoholischen Lösungen in einem konstanten Verhältnis zu einander stehen. Bezeichnen wir das Verhältnis

$$\frac{\lambda_\infty \text{ (in Alkohol)}}{\lambda_\infty \text{ (in Wasser)}}$$

mit k, so ergibt sich:

Elektrolyt	λ_∞ (in Wasser)	λ_∞ (in Alkohol)	k
Kaliumazetat	99·92	32·85	0·33
Kaliumjodid	129·68	48·90	0·37
Lithiumchlorid	102·05	34·12	0·33
Silbernitrat	115·86	37·63	0·32
Natriumchlorid	109·5	38·16	0·35

Es ist von großem Interesse, daß Kawalki[1]) dasselbe Verhältnis für die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elektrolyte in wässerigen und alkoholischen Lösungen efunden hat. Es bezeichne:

[1]) Wiedemann, Annalen 52, 300 (1894).

D den Diffusionskoeffizienten des in Wasser } gelösten Salzes,
D′ " " " " Alkohol
λ_∞ das maximale Leitvermögen des in Wasser
λ'_∞ " " " " Alkohol

so ergeben sich die folgenden Werte:

Elektrolyt	$\frac{D'}{D}$	$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda_\infty}$
Natriumjodid	0·37	0·38
Lithiumchlorid . . .	0·32	0·33
Kaliumazetat	0·40	0·32
Natriumazetat . . .	0·43	0·40
Kaliumjodid.	0·33	0·39
Silbernitrat	0·32	0·33

Versetzt man die Lösung eines Elektrolyten in Wasser mit zunehmenden Alkoholmengen, so wird der Dissoziationsgrad, also auch das Leitvermögen des Elektrolyten umso mehr zurückgehen, je mehr Alkohol in dem Lösungsmittel enthalten ist. In der Tat zeigen die schon früher erwähnten Messungen von Walker und Hambly ein stetiges Zurückgehen der scheinbaren Dissoziationskonstante des Diäthylammoniumchlorides mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels.

Wakeman[1]) fand für das auf unendliche Verdünnung bezügliche molekulare Leitvermögen der Salzsäure sowie der Chloride des Natrium und des Kalium bei Zusatz verschiedener Alkoholmengen zu dem Lösungswasser die folgenden Werte:

% Alkohol	HCl	NaCl	KCl
50	134·4	47·6	51·7
40	167·4	53·5	59·5
30	202·0	61·9	70·2
20	253·0	74·0	85·2
10	313·5	93·6	107·6
0	418·8	127·5	150·3

Am eingehendsten und sorgfältigsten sind diese Verhältnisse von Cohen[2]) untersucht worden. Die Lösungsmittel wurden durch Mischen von Alkohol und Wasser hergestellt, auf deren Reindarstellung große Sorgfalt verwendet worden war. Die Messungen von Cohen beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C. Bei 25° C zeigten sich schon merkliche zeitliche Änderungen des Leitvermögens der Lösungen infolge der Oxydation des Alkoholes an den platinierten Elektroden der Widerstandsgefäße. Die von ihm für Kaliumjodid in Alkohol-Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung gefundenen molekularen Leitvermögen sind:

	Prozente Alkohol						
v	100	99	80	60	40	20	0
64	27·75	28·6	32·9	36·7	45·2	—	121·1
128	31·04	31·8	34·2	37·7	46·2	70·4	123·6
256	33·80	34·2	35·3	38·3	46·5	70·9	125·3
512	36·57	36·4	36·3	39·0	47·1	71·8	127·1
1024	38·27	37·6	36·7	39·5	47·5	72·7	127·9
2048	38·50	38·4 (?)	37·2	40·1	47·8	73·7	128·8
4096	—	—	—	—	—	73·9	129·1

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **11**, 49 (1893).
[2]) Ibid. **25**, 1 (1898).

Für starken Alkoholgehalt stellt sich gemäß dieser Tabelle das merkwürdige Resultat heraus, daß Zusatz von Wasser zu sehr verdünnten Lösungen das Leitvermögen erniedrigt.

Es ergibt sich ferner aus diesen Resultaten die schon aus den älteren Daten von Lenz abzuleitende Gesetzmäßigkeit, daß das Verhältnis der Leitvermögen des in Wasser und in Wasser-Alkoholgemischen gelösten Salzes für alle Konzentrationen des Alkoholes in den Gemischen angenähert konstant ist.

	v						
% Alkohol	64	128	256	512	1024	2048	4096
0	—	100	100	100	100	100	100
20	—	56·9	56·6	56·5	56·8	57·1	57·2
40	37·3	37·4	37·0	37·0	37·1	37·1	—
60	30·2	30·5	30·5	30·9	30·9	31·1	—
80	27·1	27·7	28·1	28·5	28·6	28·8	—
99	23·7	25·7	27·4	28·5	29·5	29·4	—
100	23·0	25·1	27·0	28·8	29·9	30·0	—

Bis zu einem Alkoholgehalt der Mischung von 80% ist also die Gesetzmäßigkeit angenähert erfüllt, für höhere Alkoholgehalte treten Störungen ein.

Ganz ähnliche Verhältnisse lassen auch die Resultate von Wakeman erkennen. Derselbe fand für Kaliumjodid bei 25° C:

	v		
% Alkohol	256	512	1024
0	100	100	100
10	73	72	72
20	57	57	57
30	46·7	47	47
40	40	40	40
50	35	35	35

Auch die schon mehrfach angeführten Messungen von Walker und Hambly über das Leitvermögen des Diäthylammoniumchlorides in Alkohol-Wassergemischen bestätigen diese Gesetzmäßigkeit.

Streng gültig scheint dieselbe allerdings nicht zu sein, wenigstens haben die sehr sorgfältigen Messungen von W. A. Roth[1]) und B. Schapire[2]) über die Leitvermögen des Kaliumchlorides und Natriumchlorides in wässerig-alkoholischen Lösungen bei 18° C ein langsames Sinken der Cohenschen Konstante mit steigender Verdünnung erkennen lassen.

Bezeichnen wir mit λ das molekulare Leitvermögen in Wasser, mit λ' das Leitvermögen in achtprozentigem, mit λ'' das in 20·3prozentigem Alkohol, so beträgt nach Roth:

v	λ	λ'	λ''	$\frac{\lambda}{\lambda'}$	$\frac{\lambda}{\lambda''}$
30	117·78	88·93	59·68	1·324	1·974
60	120·66	91·09	61·04	1·325	1·977
90	122·10	92·22	61·78	1·324	1·976
120	123·00	92·97	62·28	1·323	1·975
150	123·64	93·51	62·65	1·322	1·973
180	124·13	93·92	62·94	1·322	1·972
300	125·32	94·98	63·71	1·319	1·967

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **42**, 209 (1902).
[2]) Ibid. **49**, 513 (1904).

v	λ	λ'	λ''	$\frac{\lambda}{\lambda'}$	$\frac{\lambda}{\lambda''}$
600	126·61	96·18	64·62	1·316	1·959
∞	130·10	99·86	68·00	1·303	1·903

Danach hat es den Anschein, als ob der Abfall der Konstante in konzentrierten Alkohollösungen besonders stark ist.

Für das Natriumchlorid ergibt sich nach den Messungen von Schapire ein noch etwas stärkeres Absinken der Cohenschen Konstante mit sinkender Konzentration. Das Verhältnis

$$a = \frac{\lambda \text{ (in Wasser)}}{\lambda \text{ (in Alkohol-Wasser)}}$$

ergab sich für die unter v verzeichneten Verdünnungen und die unter p angegebenen Prozentgehalte des Lösungsmittels an Alkohol:

	a				
v	p = 7·985	p = 16·18	p = 20·35	p = 24·57	p = 33·24
30	1·323	1·742	1·979	2·145	2·563
60	1·317	1·726	1·955	2·135	2·558
90	1·314	1·717	1·945	2·129	2·556
120	1·311	1·712	1·938	2·126	2·550
300	—	1·695	1·920	2·114	2·540
600	1·302	1·689	1·913	2·108	2·536
900	1·301	1·685	1·888	2·104	2·533

Danach hat es den Anschein, als ob für die Abweichungen von der in Frage stehenden Gesetzmäßigkeit die chemische Zusammensetzung des gelösten Elektrolyten nicht ganz ohne Einfluß ist. Doch handelt es sich in dem vorliegenden Falle um relativ geringe Unterschiede, die man vernachlässigen kann, wenn man sich mit angenäherten Resultaten begnügt. Die betreffenden Konstanten betragen nach einer von Cohen aufgestellten Tabelle:

Elektrolyt	F_{10}	F_{20}	F_{30}	F_{40}	F_{50}
KJ (bei 18° C)	—	0·57	—	0·37	—
KJ (bei 25° C)	0·73	0·57	0·47	0·40	0·35
KCl (bei 25° C)	0·73	0·57	0·47	0·40	0·35
NaCl (bei 25° C)	0·75	0·59	0·49	0·41	0·37
HCl (bei 25° C)	0·75	0·60	0·48	0·40	0·32
$NaC_2H_3O_2$ (bei 25° C) .	—	—	—	—	0·36

Die Unabhängigkeit der Größe F von der Zusammensetzung des gelösten Elektrolyten selbst innerhalb der durch die vorstehende Tabelle gekennzeichneten Annäherung scheint für die schwach dissoziierten Säuren nicht zu bestehen. Schon Wakeman fand für die Beeinflussung des Leitvermögens der verschiedenen Säuren durch Alkoholzusatz sehr verschiedene Werte. So ergaben sich für Glykolsäure (v = 124) und Oxalsäure (v = 1024) die folgenden molekularen Leitvermögen:

% Alkohol	Glykolsäure λ	$\frac{\lambda (H_2O)}{\lambda \text{ (Alkohol)}}$	Oxalsäure λ	$\frac{\lambda (H_2O)}{\lambda \text{ (Alkohol)}}$
0	50·49	—	48·90	—
10	32·73	1·54	29·38	1·63
20	22·46	2·25	20·39	2·39
30	15·38	3·28	13·39	3·65
40	10·78	4·68	8·19	5·97
50	7·08	7·13	5·03	9·71

Nach demselben Forscher beträgt die prozentische Verminderung des Dissoziationsgrades in einer fünfzigprozentigen Alkoholauflösung verglichen mit dem Dissoziationsgrad in einer rein wässerigen Lösung:

v	o-Nitrobenzoësäure	Bromessigsäure	Glykolsäure	Cyanessigsäure
128	73·79	59·89	57·62	48·78
256	70·66	58·16	57·63	45·29

Am klarsten erkennt man den verschiedenen Einfluß, den Alkoholzusatz zu den wässerigen Lösungen verschiedener Säuren auf den Dissoziationsgrad der letzteren ausübt, aus den von Godlewski ermittelten Dissoziationskonstanten:

% Alkohol	Salizylsäure	$K \times 10^5$ Cyanessigsäure	Bromessigsäure
0	100	370	138
10	95	360	131
20	83	210	85
30	57	192	58
40	32	120	35
50	18	76·5	20·5
60	11	57·3	10·2
70	4·6	29·2	5·7
80	1·8	10·7	1·7
90	0·57	2·5	0·43
100	0·013	0·05	0·015

Theorie der isohydrischen Lösungen.

Es ist eine alte Erfahrung, daß das Leitvermögen der gemischten Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion durchaus nicht immer gleich dem mittleren Leitvermögen der Komponenten der Mischung ist. Paalzow z. B. fand für den Widerstand der beiden Lösungen

$$ZnSO_4 + 50\,H_2O = 232600$$
$$CuSO_4 + 50\,H_2O = 213832$$

Die Mischung gleicher Volumen dieser beiden Lösungen hatte den Widerstand

193920 statt 223216

den man hätte erwarten sollen, wenn der Widerstand der Mischung gleich dem Mittel der Einzelwiderstände wäre.

Es gibt jedoch für alle Elektrolyte eine Konzentration der Lösung, für welche die Mischung die mittlere Leitfähigkeit hat. Lösungen von dieser Konzentration nennt Arrhenius[1]) isohydrische Lösungen. Die allgemeine Bedingung für die Isohydrie der Lösungen zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion läßt sich, wie derselbe Forscher gezeigt hat, mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Dissoziation leicht angeben.

Wir beschränken unsere Betrachtung auf die verdünnten Auflösungen schwach dissoziierter Elektrolyte, so daß wir die einfachen Formeln anwenden können.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 2, 284 (1888).

Nehmen wir an, wir hätten es mit den verdünnten Lösungen zweier einbasischer Säuren zu tun, die also das Wasserstoffion gemeinschaftlich haben. Es seien in der Lösung der ersten Säure enthalten:

n_a Anionen,
n_h Kationen,
n_o unzersetzte Molekeln,
n Molekeln Wasser.

Es muß dann, konstanten Druck und konstante Temperatur vorausgesetzt:

$$\frac{n_h \cdot n_a}{n} = k_1 n_o \quad \ldots \ldots \ldots 1)$$

sein, wenn k_1 die Dissoziationskonstante der betreffenden Säure bezeichnet.

Die Lösung der zweiten Säure enthalte in N Molekeln Wasser:

N_h Kationen,
N_a Anionen,
N_o unzersetzte Molekeln.

Ist die Dissoziationskonstante dieser Säure gleich k_2, so muß die Beziehung bestehen:

$$\frac{N_h \cdot N_a}{N} = k_2 N_o \quad \ldots \ldots \ldots 2)$$

Sind die Lösungen der beiden Säuren isohydrisch, so darf sich beim Mischen der Dissoziationsgrad der gelösten Säuren nicht ändern; es muß also die Anzahl der beiden verschiedenen Anionen sowie die der unzersetzten Molekeln dieselbe bleiben. Die Anzahl der Wasserstoffionen wird in der gemischten Lösung:

$$n_h + N_h$$

die der vorhandenen Wassermolekeln:

$$n + N$$

Für jede der beiden Säuren muß aber das durch die Dissoziationskonstante normierte Dissoziationsgleichgewicht bestehen, es müssen also die beiden Gleichungen erfüllt sein:

$$\frac{(n_h + N_h)\, n_a}{N + n} = k_1 n_o \quad \ldots \ldots \ldots 3)$$

$$\frac{(n_h + N_h)\, N_a}{N + n} = k_2 N_o \quad \ldots \ldots \ldots 4)$$

Dividieren wir die Gleichung 1) durch die Gleichung 3) und die Gleichung 2) durch die Gleichung 4), so erhalten wir:

$$\frac{n_h}{n} = \frac{N_h}{N} = 1$$

Das ist der von **Arrhenius** abgeleitete Satz, demzufolge also zwei Säurelösungen isohydrisch sind, wenn ihnen dieselbe Konzentration der Wasserstoffionen entspricht. Allgemein werden also die verdünnten Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion nur dann isohydrisch sein, wenn dem gemeinschaftlichen Ion in beiden dieselbe Konzentration zukommt.

Dieser Satz kann nur gelten, solange die betreffenden Elektrolyte dem **Ostwald**schen Dissoziationsgesetz folgen.

Für schwach dissoziierte Säuren hat denn auch **Arrhenius** seinen Satz mit befriedigender Annäherung bestätigt gefunden. Er fand für den aus dem Leit-

vermögen abgeleiteten Gehalt an Wasserstoffionen für verdünnte isohydrische Säurelösungen:

Oxalsäure	Weinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Mittel
21·37	19·07	—	—	20·82
4·09	4·17	4·42	3·96	4·18
1·24	1·25	1·44	1·33	1·32

In dieser Tabelle figurieren zwei schwache zweibasische Säuren, die Oxalsäure und die Weinsäure. Es läßt sich durch eine einfache Betrachtung der Nachweis dafür erbringen, daß auch die Lösung einer zweibasischen Säure mit der einer einbasischen Säure nur dann isohydrisch sein kann, wenn die Wasserstoffionen in den beiden Lösungen dieselbe Konzentration haben.

Bleiben wir bei der Oxalsäure. Dieselbe zerfällt zum Teile in die Ionen:

COOH
| und H
COO

COO
zum Teil in das zweiwertige Anion | und zwei Wasserstoffionen.
COO

Es betrage in der Lösung der Oxalsäure die Anzahl der

unzersetzten Molekeln . . . n_0
Wasserstoffionen . . . . . . n_h
einwertigen Anionen . . . . n_1
zweiwertigen Anionen . . . n_2
Wassermolekeln . . . . . . n

so müssen die beiden Gleichgewichtsbedingungen bestehen:

$$\frac{n_h\, n_1}{n} = k_1\, n_0 \quad \text{und} \quad \frac{n_h^2\, n_2}{n^2} = k_2\, n_0$$

wenn k_1 und k_2 die betreffenden Dissoziationskonstanten bezeichnen. Für die einbasische Säure haben wir die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{N_h\, N_a}{N} = k\, N_0$$

Sind die beiden Säurelösungen isohydrisch, so müssen für die gemischte Lösung die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{(N_h + n_h)\, n_1}{n + N} = k_1\, n_0; \qquad \frac{(N_h + n_h)^2\, n_2}{(n + N)^2} = k_2\, n_0$$

$$\frac{(N_h + n_h)\, N_a}{N + n} = k\, N_0$$

erfüllt sein. Man sieht unmittelbar, daß diese Beziehungen gleichzeitig nur bestehen können, wenn:

$$\frac{n_h}{n} = \frac{N_h}{N}$$

ist, d. h. wenn die Konzentration der Wasserstoffionen in den beiden ursprünglichen Lösungen denselben Wert hat.

Eine weitere Bestätigung der Arrheniusschen Theorie der isohydrischen Lösungen haben die Messungen von Barmwater[1]) über das Leitvermögen der Mischungen schwacher organischer Säuren in verdünnten Lösungen erbracht. Für diese Säuren gilt das einfache Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, dem wir die Form geben können:

$$\eta (1 - \gamma) = K \eta^2 \gamma^2$$

wenn

η die Gesamtkonzentration,
γ den Dissoziationsgrad,
K die Dissoziationskonstante

bezeichnet. Da nun für schwach dissoziierte Elektrolyte besonders in verdünnten Auflösungen die Beweglichkeiten der Ionen sehr angenähert als von der Konzentration unabhängig betrachtet werden können, so ist, da

$$\lambda \infty = u + v$$

zu setzen ist, das spezifische Leitvermögen des Elektrolyten gegeben durch die Formel:

$$k = \gamma \eta \lambda \infty$$

Es soll nun das Leitvermögen verschiedener gemischter Säuren einfach gleich der Summe der Leitvermögen der einzelnen Säuren in der Mischung sein, also:

$$k = \gamma_1 \eta_1 \lambda_1 \infty + \gamma_2 \eta_2 \lambda_2 \infty + \ldots\ldots$$

Die Konzentrationen η_1, η_2 etc. sind durch die Zusammensetzung der Lösung gegeben, die den einzelnen Säuren entsprechenden Dissoziationsgrade wären gemäß unserer Theorie zu berechnen mit Hilfe des Systems von Gleichungen:

$$(1 - \gamma_1) \eta_1 = K_1 \gamma_1 \eta_1 (\gamma_1 \eta_1 + \gamma_2 \eta_2 + \ldots. + \gamma_n \eta_n)$$
$$(1 - \gamma_2) \eta_2 = K_2 \gamma_2 \eta_2 (\gamma_1 \eta_1 + \gamma_2 \eta_2 + \ldots. + \gamma_n \eta_n)$$

Für die Mischungen zweier solcher schwachen Säuren hätten wir daher die Gleichungen:

$$(1 - \gamma_1) = K_1 \gamma_1 (\eta_1 \gamma_1 + \eta_2 \gamma_2)$$
$$(1 - \gamma_2) = K_2 \gamma_2 (\eta_1 \gamma_1 + \eta_2 \gamma_2)$$

aufzulösen, was am besten durch Probieren gelingt.

Barmwater hat für eine Reihe von Säuren und ihre Gemische diese Rechnung durchgeführt und hat die so berechneten Leitvermögen mit den direkt gefundenen verglichen. Es hat sich dabei eine sehr befriedigende Bestätigung der Theorie ergeben. So fand er für Essigsäure (1) und Glykolsäure (2):

$\eta_1 \times 10^6$	$\eta_2 \times 10^6$	$(k_1 + k_2) \times 10^6$	$k \times 10^6$
5·1149	2·6044	219·4	220·0
10·3668	2·6044	245·0	245·0
5·3920	5·0072	298·2	298·3
10·3668	5·0072	316·6	316·5
5·3920	12·738	473·6	474·8
10·3668	12·738	485·3	485·0
5·3920	25·107	671·3	671·2
10·3668	25·107	679·6	678·5

Ähnlich gute Übereinstimmung ergab sich für die sämtlichen untersuchten Säuren.

Derartige Messungen können unter Umständen zu sehr interessanten chemischen Schlüssen führen. Hat man durch Probieren zwei isohydrische Lösungen a und b

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 45, 557 (1903).

zweier Säuren aufgefunden und stellt man von einer dritten Säure eine Lösung c her, die mit der Lösung a isohydrisch ist, so müssen auch die Lösungen b und c miteinander isohydrisch sein. R. Hofmann[1]) fand, daß eine Salzsäurelösung von dem Leitvermögen

$$k_1 = 0{\cdot}7441$$

isohydrisch ist mit einer Bromwasserstofflösung von dem Leitvermögen

$$k_2 = 0{\cdot}7504$$

und einer Schwefelsäurelösung von dem Leitvermögen:

$$k_3 = 0{\cdot}7081$$

Die genannte Bromwasserstofflösung erwies sich, wie die Theorie erwarten ließ, als isohydrisch mit der angeführten Schwefelsäure:

	k berechnet	k gefunden
1 Vol H_2SO_4 + 1 Vol HBr . . .	0·7292	0·7272
1 „ „ „ + 3 „ „ . . .	0·7398	0·7393
3 „ „ „ + 1 „ „ . . .	0·7187	0·7155

Mit der angeführten Schwefelsäurelösung isohydrisch erwies sich eine Chromsäurelösung von dem Leitvermögen:

$$k = 0{\cdot}4619$$

Dieselbe war aber durchaus nicht isohydrisch mit der früher angeführten Salzsäurelösung:

	k berechnet	k gefunden
1 Vol HCl + 1 Vol H_2CrO_4	0·6030	0·5011

Es wird dadurch die Vermutung nahegelegt, daß die Salzsäure und die Chromsäure innerhalb der gemischten Lösung zum Teil zu einer komplexen Säure zusammengetreten sind. Ist dem so, dann müßte für Salzsäure und Chromsäure überhaupt keine der Isohydrie entsprechende Konzentration auffindbar sein. Das scheint in der Tat der Fall zu sein. Mit der Salzsäure von dem Leitvermögen

$$k = 0{\cdot}7441$$

erwies sich beim Mischen gleicher Volume eine Chromsäurelösung von dem Leitvermögen

$$k = 0{\cdot}2382$$

als isohydrisch, denn es ergab sich:

	k berechnet	k gefunden
1 Vol HCl + 1 Vol H_2CrO_4 . . .	0·4909	0·4911

Diese Isohydrie bestand aber nicht, sowie man die beiden Lösungen in anderen Verhältnissen miteinander mischte:

	k berechnet	k gefunden
3 Vol HCl + 1 Vol H_2CrO_4 . . .	0·6176	0·6395
1 „ „ + 3 „ „ „ „ . . .	0·3647	0·3479

Für stark dissoziierte Elektrolyte, die in ihren verdünnten Lösungen dem Zustande vollkommener Dissoziation sehr nahe sind, werden gleich konzentrierte Lösungen in erster Annäherung auch isohydrische Lösungen sein. Ist hingegen die

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 45, 584 (1903).

eine der gemischten Substanzen stark, die andere hingegen schwach dissoziiert, so werden gleich konzentrierte Lösungen derartiger Substanzen durchaus nicht isohydrische Lösungen sein. Bei der Mischung der beiden Lösungen wird also das Dissoziationsgleichgewicht der beiden gelösten Elektrolyte gestört, es wird sich ein neues Gleichgewicht mit verändertem Dissoziationsgrad der beiden Elektrolyte herstellen, und zwar läßt sich die Richtung, in der diese Änderung des Dissoziationsgrades verlaufen wird, unschwer angeben.

Wir setzen voraus, daß man die Lösung des stark dissoziierten Natriumsalzes einer schwachen Säure mit der gleich konzentrierten Lösung der ungleich schwächer dissoziierten Säure mischt. Es mögen in der ursprünglichen Lösung des Natriumsalzes vorhanden sein:

n_k Natriumionen,
n_a Anionen,
n_o unzersetzte Molekeln,
n Wassermolekeln,

so muß die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{n_k\, n_a}{n} = K_1\, n_o$$

erfüllt sein. Für die schwach dissoziierte Säure hingegen besteht die Gleichung:

$$\frac{N_H\, N_a}{n} = K_2\, N_o$$

Mischen wir die beiden Lösungen miteinander, so wird sich ein neuer Gleichgewichtszustand herstellen. Für das Natriumsalz haben wir dann die Gleichung:

$$\frac{n'_k\,(n'_a + N'_a)}{2n} = K_1\, n'_o$$

und für die Säure muß:

$$\frac{N'_H\,(n'_a + N'_a)}{2n} = K_2\, N'_o$$

sein. Da n'_a unter jeder Bedingung größer sein wird als N'_a, so ist die zweite für die Säure aufgestellte Gleichung nur möglich, wenn

$$N'_H < N_H$$

ist. Der Dissoziationsgrad der schwach dissoziierten Säure wird also durch den Zusatz ihres stark dissoziierten Natriumsalzes jedenfalls zurückgedrängt; der Dissoziationsgrad des stark dissoziierten Natriumsalzes hingegen wird durch den Zusatz der schwach dissoziierten Säure nur wenig geändert werden.

Wenn wir uns mit einer angenäherten Lösung begnügen, so können wir die Gleichungen etwas einfacher gestalten. Der Dissoziationsgrad der Säure in der gemischten Lösung sei x, dann ist:

$$N'_H = N x \text{ und } N'_o = N\,(1 - x)$$

wenn N die Gesamtanzahl der von der Säure vorhandenen Molekeln bezeichnet.

Setzen wir den Dissoziationsgrad des Natriumsalzes in der gemischten Lösung gleich y, so ist:

$$n'_{k_s} = N y;\; n'_o = N\,(1 - y)$$

da ja von der Säure und dem Salz unserer Voraussetzung gemäß gleich viele Molekeln vorhanden sein sollen. Bezeichnen wir endlich das Volum der Lösung,

welches je eine Molekel der Säure und des Salzes enthält, mit V, so können wir das letztere proportional dem Bruch:

$$\frac{2n}{N}$$

setzen. Die Gleichgewichtsbedingungen nehmen dann die Form an:

$$x(x+y) = (1-x) K_2 V$$
$$y(x+y) = (1-y) K_1 V$$

welche durch Auflösung liefern:

$$x = -\frac{y + K_2 V}{2} + \sqrt{\left(\frac{y + K_2 V}{2}\right)^2 + K_2 V}$$

$$y = -\frac{x + K_1 V}{2} + \sqrt{\left(\frac{x + K_1 V}{2}\right)^2 + K_1 V}$$

Man kann nun in erster Annäherung das x aus der ersten Gleichung berechnen, indem man für y den Dissoziationsgrad des Natriumsalzes einsetzt, der sich auf eine gleich konzentrierte, reine Lösung bezieht. So erhält man einen Wert $x = x_1$; setzt man denselben in die zweite Gleichung ein, so erhält man einen Wert $y = y_2$, den man wieder in die Gleichung für x einsetzt, und so fort, bis die Werte von x und y sich nicht mehr ändern.

Das Zurückgehen des Dissoziationsgrades der Säure muß sich nun natürlich durch die der Bildungswärme der Säure aus ihren Ionen entsprechende Wärmetönung verraten, und zwar läßt sich dieselbe nach früheren Auseinandersetzungen unschwer berechnen.

Thomsen[1]) fand bekanntlich:

$$(NaFl\,aq,\ HFl\,aq) = -0{\cdot}288 \text{ Kal.}$$

und zwar war bei dieser Messung:

$$V = 7{\cdot}2;\ y = 0{\cdot}798;\ K_2 = 0{\cdot}0014;$$

woraus sich:

$$x = 0{\cdot}012$$

ergibt. Der Dissoziationsgrad der Säure vor der Vermischung mit dem Natriumsalz berechnet sich gemäß der Formel:

$$\frac{\gamma^2}{\frac{V}{2}(1-\gamma)} = 0{\cdot}0014$$

zu

$$\gamma = 0{\cdot}078$$

Der Dissoziationsgrad der Säure ist also um:

$$0{\cdot}078 - 0{\cdot}012 = 0{\cdot}066$$

zurückgegangen. Nun werden nach den Messungen von Arrhenius bei der Bildung einer Grammolekel Flußsäure aus ihren Ionen:

$$-3{\cdot}549 \text{ Kal.}$$

entwickelt; dem berechneten Rückgange des Dissoziationsgrades der Flußsäure müßte demnach eine Wärmeentwicklung von:

$$-3{\cdot}549 \times 0{\cdot}066 = -0{\cdot}234 \text{ Kal.}$$

---

[1]) Thermochem. Unters. I, 158.

entsprechen, ein Wert, der mit dem von Thomsen direkt gemessenen sehr angenähert übereinstimmt. Abgesehen von der außerordentlich interessanten Bestätigung der Theorie der isohydrischen Lösungen, welche diese von Em. Petersen[1]) ausgeführten Rechnungen liefern, ist damit auch die bis dahin ganz unverständliche Wärmetönung bei der Einwirkung von Flußsäure auf ihr Natriumsalz erklärt.

H. v. Steinwehr[2]) hat nach Angaben von Nernst diese Folgerung der Theorie benützt, um die Dissoziationswärmen schwach dissoziierter Säuren direkt zu messen.

Versetzt man das Natronsalz einer schwachen Säure in so verdünnter Auflösung, daß man es praktisch als vollkommen dissoziiert betrachten kann, mit der verdünnten Auflösung einer starken Säure, in der auch die letztere als vollkommen dissoziiert gelten kann, so wird ein bestimmter Bruchteil der schwachen Säure abgeschieden, und zwar im nicht dissoziierten Zustande, da der Dissoziationsgrad der schwachen Säure durch die Gegenwart der starken Säure auf Null reduziert wird. Die bei dieser Umsetzung auftretende Wärmetönung vermindert um die Verdünnungswärme der starken Säure gibt die Bildungswärme der abgeschiedenen Menge der schwachen Säure aus ihren Ionen.

Die Menge der im nicht dissoziierten Zustande abgeschiedenen schwachen Säure läßt sich nun leicht berechnen. Nach dem für die schwachen Säuren gültigen Massenwirkungsgesetz ist:

$$\frac{C_H \, C_{Ac}}{C_{HAc}} = k$$

wenn C die Konzentrationen der durch den Index gekennzeichneten Massenteilchen gibt. Bezeichnen wir mit c_1 die Konzentration des als vollkommen dissoziiert zu betrachtenden Natriumsalzes der schwachen Säure in der ursprünglichen Lösung, so ist:

$$c_1 - C_{HAc} = C_{Ac}$$

Bezeichnet ferner c_2 die Konzentration der hinzugefügten, ebenfalls als vollkommen dissoziiert zu betrachtenden starken Säure, also auch die Konzentration der in die Lösung eingeführten Wasserstoffionen, so ist:

$$c_2 - C_{HAc} = C_H$$

Demnach wird:

$$(c_1 - C_{HAc})\,(c_2 - C_{HAc}) = k\,C_{HAc}$$

woraus man erhält:

$$C_{HAc} = \frac{c_1 + c_2 + k}{2} - \sqrt{\left(\frac{c_1 + c_2 + k}{2}\right)^2 - c_1\,c_2}$$

Als starke Säure verwendete v. Steinwehr die Salzsäure, deren Verdünnungswärme bei ca. 16° C er ermittelte. Die von ihm direkt gemessenen Bildungswärmen einiger schwachen Säuren aus ihren Ionen betragen:

Säure	Bildungswärme	Temperatur
Ameisensäure	0·366 Kal.	13° C
Essigsäure	0·304	16—19
Propionsäure	*a)* 0·243	15·6
	0·162	18·7
	b) 0·247	12·7
	0·231	16·4
	0·189	16·7

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **11**, 179 (1893).
[2]) Ibid. **38**, 185 (1901).

Säure	Bildungswärme	Temperatur
Buttersäure	— 0·277 Kal.	15·5° C
	— 0·387	19·6
Isobuttersäure	— 0·535	17·6
	— 0·402	13·1
Valeriansäure	— 0·911	17·6
	— 0·805	13·0
Benzoësäure	+ 0·570	12·7
	+ 0·495	13·5
Salizylsäure	1·317	13·5
Blausäure	11·100	13—17
Phenol	5·940	14·6
	6·025	11·5
Flußsäure	— 3·006	19·5

Das allgemeine Problem der Isohydrie der Lösungen von vier Elektrolyten, denen je zwei ein gemeinschaftliches Ion haben, wollen wir nur für den Fall andeln, daß die Elektrolyte sich in genügend verdünnten Lösungen befinden, um einfachen Gesetze anwenden zu können.

Wir nehmen an, die zwei Kationen H_1 und H_2 vereinigen sich mit den zwei onen A_1 und A_2 zu den vier binären Elektrolyten:

$$\text{I) } H_1 A_1;\ \text{II) } H_1 A_2;\ \text{III) } H_2 A_1;\ \text{IV) } H_2 A_2$$

Denken wir uns, wir hätten von diesen vier Elektrolyten vier isohydrische ungen dargestellt. Es sei in der Lösung I) die Konzentration der Kationen

$$\frac{n_h^I}{n^I}$$

der unzersetzten Molekeln

$$\frac{c^I}{n^I}$$

Es müssen dann, damit die Lösungen isohydrisch sind:

$$\frac{n_h^I}{n^I} = \frac{n_h^{II}}{n^{II}} = \frac{n_h^{III}}{n^{III}} = \frac{n_h^{IV}}{n^{IV}} = \beta$$

ı, so daß wir setzen können:

$$n_h^I = \beta n^I;\ n_h^{II} = \beta n^{II};\ n_h^{III} = \beta n^{III};\ n_h^{IV} = \beta n^{IV}$$

Bezeichnen wir die Dissoziationskonstanten der vier Elektrolyte mit k_1, k_2, k_3, so müssen die vier Gleichungen bestehen:

$$\frac{\beta^2 n^I}{c^I} = k_1 \text{ oder } c^I = \frac{\beta^2 n^I}{k_1}$$

Denn es ist

$$\frac{(n_h^I)^2}{(n^I)^2} = k_1 \frac{c^I}{n^I}$$

das gibt durch Einsetzen von $n_h{}^I = \beta n^I$

obige Gleichung. Ebenso müssen die Gleichungen bestehen:

$$c^{II} = \frac{\beta^2 n^{II}}{k_2};\ c^{III} = \frac{\beta^2 n^{III}}{k_3};\ c^{IV} = \frac{\beta^2 n^{IV}}{k_4}$$

Mischen wir nun die vier Lösungen miteinander, so ist für den ersten Elektrolyten die Konzentration der Kationen

$$\frac{\beta\,(n^I + n^{II})}{n^I + n^{II} + n^{III} + n^{IV}}$$

und die Konzentration der Anionen:

$$\frac{\beta\,(n^I + n^{III})}{n^I + n^{II} + n^{III} + n^{IV}}$$

Die Gleichgewichtsbedingung für den ersten Elektrolyten innerhalb der gemischten Lösung wird, da die Lösungen unserer Voraussetzung gemäß isohydrisch waren, mithin keinerlei Änderung des Dissoziationsgrades durch die Mischung herbeigeführt werden kann:

$$c^I = \frac{\beta^2\,(n^I + n^{II})\,(n^I + n^{III})}{k_1\,(n^I + n^{II} + n^{III} + n^{IV})} = \frac{\beta^2\, n^I}{k_1}$$

eine Gleichung, die nur erfüllt werden kann, wenn:

$$n^{II}\, n^{III} = n^I\, n^{IV}$$

ist. Bezeichnen wir nun die Gesamtkonzentration des ersten Elektrolyten mit C_1, seinen Dissoziationsgrad mit γ_1, so ist:

$$\frac{n_h{}^I}{n^I + n^{II} + n^{III} + n^{IV}} = \gamma_1\, C_1 = d\, n^I$$

wo

$$d = \frac{\beta}{n^I + n^{II} + n^{III} + n^{IV}}$$

zu setzen ist. Ebenso erhalten wir:

$$\gamma_2\, C_2 = d\, n^{II};\ \gamma_3\, C_3 = d\, n^{III};\ \gamma_4\, C_4 = d\, n^{IV}$$

Setzen wir diese Werte für n^I, n^{II}, n^{III} und n^{IV} in die gefundene Bedingungsgleichung für die Isohydrie der vier Lösungen ein, so kommt:

$$\gamma_1\, C_1\, \gamma_4\, C_4 = \gamma_2\, C_2\, \gamma_3\, C_3$$

oder:

$$\frac{C_1\, C_4}{C_2\, C_3} = \frac{\gamma_2\, \gamma_3}{\gamma_1\, \gamma_4}$$

Damit also die vier Lösungen isohydrisch sind, müssen sich die Produkte der Konzentrationen der Elektrolyte, die kein gemeinschaftliches Ion enthalten, verkehrt zueinander verhalten wie die Produkte der Dissoziationsgrade dieser Elektrolyte.

Modifikation des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

Da durch die Mischung der vier isohydrischen Lösungen keinerlei Änderung in dem Dissoziationszustande der vier Elektrolyte herbeigeführt werden kann, so werden auch a fortiori keinerlei weitere chemische Einwirkungen der vier Elektrolyte auf einander möglich sein. Die den isohydrischen Lösungen entsprechenden Konzentrationen geben uns also auch die dem chemischen Gleichgewicht innerhalb der gemischten Lösung entsprechenden Konzentrationen.

Nehmen wir an, man ließe eine Säure auf das neutrale Natriumsalz einer zweiten Säure einwirken. Es ist dann nach hergestelltem Gleichgewicht eine Teilung

des Natriumion zwischen den beiden Säuren eingetreten, so daß wir in der resultierenden Lösung die beiden Säuren und die beiden Natriumsalze haben.

Es gebe C_1 die Konzentration der ersten Säure, dann bezeichnet C_4 die Konzentration des gegebenen Natriumsalzes, auf das diese Säure einwirkt, C_2 die Konzentration der durch die Verteilung entstehenden Säure, C_3 die Konzentration des neu entstehenden Natriumsalzes.

Nach den Betrachtungen von Arrhenius[1]) muß dann:

$$\frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = \frac{\gamma_2 \gamma_3}{\gamma_1 \gamma_4}$$

sein. Nach dem alten Guldberg-Waageschen Gesetze sollte

$$\frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = \text{const.}$$

sein. Das ist nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nur unter gewissen Bedingungen möglich. Nehmen wir an, um die Verhältnisse übersichtlicher zu machen, wir hätten auf eine Molekel des Natriumsalzes eine Molekel Säure einwirken lassen und es hätten sich nach hergestelltem Gleichgewicht x Molekeln des Natriumsalzes umgesetzt, so ist:

$$C_1 = C_4 = 1 - x \text{ und } C_2 = C_3 = x$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{\gamma_2 \gamma_3}{\gamma_1 \gamma_4} \text{ oder } \frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_4}{\gamma_2 \gamma_3}}$$

Wir können nun mit großer Annäherung:

$$\gamma_4 = \gamma_3$$

setzen, d. h. den beiden Natriumsalzen denselben Dissoziationsgrad zuschreiben, dann wird:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}}$$

x gibt die Anzahl der Natriumatome, die die erste Säure für sich nimmt, während $1 - x$ Natriumatome der zweiten Säure verbleiben, $\frac{x}{1-x}$ gibt sonach das Verhältnis der Affinitäten der beiden Säuren. Nach dem alten Guldberg-Waageschen Gesetz sollte dieses Verhältnis von der Konzentration unabhängig sein; $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ kann aber nur dann von der Konzentration unabhängig sein, wenn es sich um zwei starke Säuren handelt, deren Dissoziationsgrad nahezu von der Konzentration unabhängig ist, da sie dem Zustande vollkommener Dissoziation sehr nahe sind. Im allgemeinen wird aber das Verhältnis $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ von der Konzentration abhängig sein. Setzen wir z. B. eine starke Säure in Wettbewerb mit einer schwachen Säure, so ist γ_1 angenähert konstant, γ_2 hingegen wächst mit steigender Verdünnung, so daß x kleiner wird, je verdünnter die Lösungen sind. Die Affinitäten der Säuren sind demnach durch ihren Dissoziationsgrad bedingt und alle Rechnungen über Verteilungsgleichgewichte zweier Säuren auf eine Base, die die Dissoziationsverhältnisse nicht berücksichtigen, müssen zu fehlerhaften Resultaten führen.

[1]) Vgl. auch Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie 5, 1 (1890).

Auf die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades ist die von Thomsen auf thermochemischem, von Ostwald auf volumchemischem Wege nachgewiesene Änderung des Teilungsgleichgewichtes einer Base zwischen zwei Säuren mit der chemischen Natur der Base zurückzuführen. Läßt man z. B. auf ein neutrales Sulfat Salzsäure einwirken, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht nach dem modifizierten Gesetz von Guldberg und Waage:

$$\gamma_1 \gamma_2 (1 - x)^2 = \gamma_3 \gamma_4 x^2$$

wenn die Salzsäure und das Sulfat in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken. Es bezeichnet:

γ_1 den Dissoziationsgrad des Sulfates.
γ_2 " " der Salzsäure.
γ_3 " " des Chlorides.
γ_4 " " der Schwefelsäure.

Da wir mit großer Annäherung

$$\gamma_2 = \gamma_3$$

setzen können, so erhalten wir:

$$\frac{x}{1 - x} = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_4}}$$

Der Wert von x hängt also von dem Dissoziationsgrad des Sulfates ab. Für die Alkalien, deren Sulfate gleich stark dissoziiert sind, wird x denselben Wert haben. Thomsen[1]) fand auch in der Tat:

	x
Kalium	0·636
Natrium	0·660
Ammonium	0·640

Für die schwächer dissoziierten Sulfate des Magnesium und der Schwermetalle muß das x hingegen kleinere Werte haben, und zwar umso kleinere, je geringer der Dissoziationsgrad der betreffenden Sulfate ist. Auch das haben Thomsens Messungen ergeben:

	x
Magnesium	0·590
Mangan	0·586
Eisen	0·573
Zink	0·577
Kupfer	0·553

Läßt man auf das sehr schwer lösliche Bleisulfat Jodnatrium einwirken oder umgekehrt auf das schwer lösliche Bleijodid Natriumsulfat, so stellt sich ein Gleichgewicht her nach der stöchiometrischen Formel:

$$PbJ_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,NaJ$$

Es sollte dann also, da die Konzentration der beiden schwer löslichen Bleisalze angenähert gleich 1 gesetzt werden kann:

$$\frac{(C_{NaJ})^2}{C_{Na_2SO_4}} = \text{const.}$$

sein, und zwar sollte der Wert dieser Konstante von der Konzentration der angewendeten Lösungen unabhängig sein. Das ist aber, wie Findlay[2]) gefunden hat, keineswegs der Fall. So fand er:

[1]) Thermochem. Untersuchungen 1, 142.
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 34, 409 (1900).

Anfangskonzentration		Endkonzentration		$\frac{(C_{NaJ})^2}{C_{Na_2SO_4}}$
NaJ	Na_2SO_4	NaJ	Na_2SO_4	
0·1063	0·08655	0·1009	0·09202	0·2210
0·09865	0·09445	0·1008	0·09232	0·2200
0·07084	0·03257	0·06869	0·03470	0·2720
0·06540	0·03784	0·06869	0·03455	0·2732
0·05440	0·01632	0·05275	0·01895	0·2935
0·04925	0·02222	0·05265	0·01880	0·2948
0·04286	0·00998	0·04158	0·01127	0·3068
0·04010	0·01296	0·04151	0·01154	0·2984
0·02430	0·00222	0·02288	0·00364	0·2871
0·02004	0·00945	0·02520	0·00428	0·2966

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß man zwei gleiche gemischte Lösungen von Natriumjodid und Natriumsulfat herstellte, ungefähr von der dem Gleichgewicht entsprechenden Konzentration. Zu der einen Lösung wurde Natriumjodid, zu der andern Lösung eine äquivalente Menge von Natriumsulfat hinzugefügt und diese Lösungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 25° C mit einem Gemisch von reinem Bleijodid und reinem Bleisulfat bis zur Herstellung des Gleichgewichtes geschüttelt. Wie man sieht, sind die Zahlen der letzten Kolumne der obigen kleinen Tabelle von der Konzentration in hohem Grade abhängig.

Gemäß der Dissoziationstheorie ist nun aber die Reaktion so aufzufassen, daß Jodionen in die Lösung geschafft und die äquivalente Menge von SO_4-Ionen aus der Lösung entfernt wird. Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\frac{(C_J)^2}{C_{SO_4}} = \text{const.}$$

Findlay hat durch ein graphisches Verfahren die Konzentration der Jodionen und der SO_4-Ionen in der gemischten Lösung ermittelt und erhielt auf diese Weise für die oben tabellierten Versuche die folgenden Gleichgewichtskonstanten:

$$\left.\begin{matrix}0·2547\\0·2535\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}0·3046\\0·3060\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}0·3041\\0·3054\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}0·3163\\0·3078\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}0·2914\\0·3010\end{matrix}\right\}$$

Wie man sieht, sind für die verdünnteren Lösungen die so berechneten Gleichgewichtskonstanten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler von der Konzentration der angewendeten Lösung unabhängig.

Es knüpft sich an diese Versuche eine chemisch sehr interessante Folgerung bezüglich der fraktionierten Fällung von Salzen. Wenn man eine gemischte Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat, in der die Konzentration der Jodionen größer ist als die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration, mit einem Bleisalz in langsam steigender Menge versetzt, so wird sich nur Jodblei ausscheiden, bis sich das dem Gleichgewicht entsprechende Verhältnis zwischen der Konzentration

der Jodionen und der SO_4-Ionen hergestellt hat. Erst dann wird sich Bleisulfat und Bleijodid bei weiterem Zusatz eines löslichen Bleisalzes ausscheiden, und zwar immer in einem konstanten Verhältnis, da ja die Konzentrationen der beiden Anionen in der flüssigen Lösung immer in dem konstanten, dem Gleichgewicht entsprechenden Verhältnis zu einander stehen müssen. Das Umgekehrte wird natürlich eintreten, wenn die ursprüngliche Lösung einen Überschuß von SO_4-Ionen enthält.

Beide Folgerungen der Theorie hat Findlay bei seinen Versuchen vollkommen bestätigt gefunden.

Wässerige Lösungen von Chlor sind bekanntlich nicht beständig, sondern das Chlor wirkt auf das Wasser ein, so daß Salzsäure und unterchlorige Säure entsteht nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Jakowkin[1]) hat nun darauf hingewiesen, daß man wesentlich verschiedene Gleichgewichtsbedingungen erhält, je nachdem man den Zustand der elektrolytischen Dissoziation berücksichtigt oder nicht. Bezeichnen wir die Konzentration der einzelnen in Betracht kommenden chemischen Individuen durch ein C mit dem chemischen Symbol als Index, so müßte nach dem alten Guldberg-Waageschen Gesetze:

$$\frac{C_{HCl}\, C_{HClO}}{C_{Cl_2}} = K$$

sein, da wir für verdünnte Lösungen die Konzentration des Wassers als konstant betrachten können. Da nun nach der obigen stöchiometrischen Gleichung die Konzentration der Salzsäure gleich der der unterchlorigen Säure ist, so würden wir eine quadratische Gleichung erhalten:

$$\frac{(C_{HCl})^2}{C_{Cl_2}} = K \text{ oder } \frac{C_{HCl}}{\sqrt{C_{Cl_2}}} = \sqrt{K}$$

Ganz anders stellt sich hingegen die Gleichgewichtsbedingung heraus, wenn man die Verhältnisse der elektrolytischen Dissoziation berücksichtigt. Die starke Salzsäure wird nahezu vollständig in ihre Ionen

$$\overset{+}{H} \text{ und } \overset{-}{Cl}$$

zerfallen sein, während die schwache unterchlorige Säure so gut wie gar nicht dissoziiert ist, wie Jakowkin durch Bestimmungen des Leitvermögens sowie durch kryoskopische Messungen nachgewiesen hat. Die Reaktion bei der Einwirkung des Chlor auf das Wasser besteht also darin, daß Wasserstoffionen, Chlorionen und nicht dissoziierte unterchlorige Säure in die Lösung geschafft werden, so daß die Gleichgewichtsbedingung die Gestalt annimmt:

$$\frac{C_H\, C_{Cl}\, C_{HClO}}{C_{Cl_2}} = K$$

Da nun wieder

$$C_H = C_{Cl} = C_{HClO}$$

ist, so erhalten wir die kubische Formel:

$$\frac{(C_H)^3}{C_{Cl_2}} = K \text{ oder } \frac{C_H}{\sqrt[3]{C_{Cl_2}}} = \sqrt[3]{K}$$

Die Messungen von Jakowkin haben in der Tat erwiesen, daß nur die kubische Formel einen konstanten Wert für K liefert. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **29**, 613 (1899).

A die Gesamtmenge des Chlor,
C die Menge des nicht verschwundenen Chlor.

Konzentrationen sind in Grammolekulargewichten pro 1 m^3 der Lösung ausckt. Die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, betrug 0° C. ißte demnach nach der alten Guldberg-Waageschen Formel:

$$\frac{A - C}{\sqrt{C}} = \sqrt{K} \text{ sein,}$$

der der elektrolytischen Dissoziation Rechnung tragenden hingegen:

$$\frac{A - C}{\sqrt[3]{C}} = \sqrt[3]{K}$$

Resultate von Jakowkins Messungen sprechen ganz unzweideutig für die che Formel:

A	C	$\sqrt[3]{K}$	$\sqrt{K}$
17·87	7·435	5·35	3·82
12·49	3·9185	5·43	4·31
8·618	1·922	5·38	4·83
6·017	0·8735	5·38	5·50
5·034	0·5670	5·41	5·95
3·713	0·2621	5·38	6·76

Der Unterschied zwischen den beiden Gleichgewichtsbedingungen ist aber ein weitergehender. Nach der alten Formel:

$$\frac{C_{HCl}\, C_{HClO}}{C_{Cl_2}} = K$$

e der Zusatz von anderen Säuren als Salzsäure oder unterchlorige Säure für die erzersetzung durch das Chlor ganz ohne Belang sein, ebenso der Zusatz von alen Chloriden. Salzsäure und unterchlorige Säure müßten ferner im gleichen e verzögernd auf die Wasserzersetzung einwirken. Berücksichtigen wir aber issoziationsverhältnisse, welche zu der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_H\, C_{Cl}\, C_{HClO}}{C_{Cl_2}} = K$$

n, so ist klar, daß alle Säuren wegen der durch sie in die Lösung eingeführten erstoffionen nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades verzögernd auf die Wasserzung einwirken müssen. Nur ganz schwache Säuren, wie z. B. die Borsäure, en keinen wesentlichen Einfluß auf das Ausmaß der Wasserzersetzung ausüben. o müßten die neutralen Chloride, wie Kochsalz oder Kaliumchlorid, wegen der ionen, die sie der Lösung zuführen, verzögernd wirken. Unterchlorige Säure auch nach der letzteren Gleichgewichtsbedingung die Menge des durch das zersetzten Wassers herabdrücken, jedoch der Einfluß der unterchlorigen Säure e durchaus nicht dem der Salzsäure gleich sein. Denn da durch die letztere ösung sowohl Wasserstoffionen als Chlorionen zugeführt werden, so müßte dieeine viel energischere Verzögerung der Reaktion bedingen als die unterchlorige . Alle diese Forderungen der neueren Theorie haben Jakowkins Messungen mmen bestätigt. Kochsalz und Chlorkalium wirken in der Tat verzögernd, war in demselben Maße wie stark dissoziierte Säuren. An der verschiedenen rkung der Essigsäure und ihrer drei Chlorsubstitutionsprodukte ließ sich deut-

lich erkennen, daß der Dissoziationsgrad der Säuren, also die Menge der durch sie der Lösung zugeführten Wasserstoffionen den Ausschlag für die verzögernde Wirkung gab. Die fast gar nicht dissoziierte Borsäure war für die Einwirkung des Chlor auf das Wasser ohne jeden Belang.

Unterchlorige Säure wirkte, wie beide Theorien voraussehen ließen, verzögernd auf die Wasserzersetzung. Die Erfahrung sprach aber insofern mit voller Bestimmtheit für das modifizierte Guldberg-Waagesche Gesetz, als sich die verzögernde Wirkung der Salzsäure als ungleich stärker herausstellte wie die der unterchlorigen Säure. Die Daten eines bei 1^0 C durchgeführten Versuches, bei dem eine Lösung von unterchloriger Säure, die 14·06 Grammolekulargewichte im Kubikmeter der Lösung enthielt, zur Anwendung kam, mögen das erläutern:

	Zersetzungsgrad		
A	H Cl O	reines H_2O	gleichkonzentrierte H Cl
9·46	0·599	0·763	0·355
4·847	0·729	0·898	0·395
2·94	0·817	0·956	0·422
1·986	0·860	0·978	0·445

Diese Messungen, die, nebenbei bemerkt, eine der interessantesten Bestätigungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie erbringen, beweisen also, zu welchen ganz illusorischen Resultaten bezüglich chemischer Gleichgewichte man ohne gehörige Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse geführt werden kann.

Die Hydrolyse der Salze schwacher Basen gibt ein weiteres Beispiel für die uns augenblicklich beschäftigende Frage.

Ein binäres Salz A B möge durch die Einwirkung des Wassers zerfallen in die freie Säure H A und die Basis B O H, dann haben wir nach hergestelltem Gleichgewicht innerhalb der Lösung die folgenden unzersetzten Molekeln beziehlich freien Ionen anzunehmen: A B, H A, B O H, H_2O, A, B, H, O H

und es müssen nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation die vier folgenden Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$\frac{C_A C_B}{C_{AB}} = k_1 \qquad \frac{C_H C_{OH}}{C_{H_2O}} = k_2$$

$$\frac{C_A C_H}{C_{HA}} = k_3 \qquad \frac{C_B C_{OH}}{C_{BOH}} = k_4$$

wenn die Größen C die Konzentrationen der durch die als Indizes beigesetzten chemischen Symbole kenntlich gemachten Individuen bezeichnen.

Durch Division der untereinanderstehenden Gleichungen durcheinander erhalten wir:

$$\frac{C_H}{C_B} = \frac{k_3}{k_1} \frac{C_{HA}}{C_{AB}} = \frac{k_2}{k_4} \frac{C_{H_2O}}{C_{BOH}}$$

oder:

$$\frac{C_{HA}\, C_{BOH}}{C_{AB}\, C_{H_2O}} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} = K$$

wo K eine von der Temperatur und dem Druck abhängige, von der Konzentration hingegen unabhängige Größe bezeichnet.

Es sei von dem ursprünglichen Salz ein Grammolekulargewicht in v Litern der Lösung enthalten. Davon seien x Grammolekulargewichte durch Hydrolyse in Säure

und Base gespalten. Es bezeichne n die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln, ferner

γ_s den Dissoziationsgrad des Salzes,
γ_a " " der freien Säure,
γ_b " " der freien Base,
γ_w " " des Wassers,

so ist

$$C_{AB} = \frac{(1-\gamma_s)(1-x)}{n} \qquad C_{HA} = \frac{(1-\gamma_a)\,x}{n}$$

$$C_{BOH} = \frac{(1-\gamma_b)\,x}{n} \qquad C_{H_2O} = (1-\gamma_w)$$

Wir erhalten demnach:

$$\frac{x^2(1-\gamma_a)(1-\gamma_b)}{n(1-x)(1-\gamma_s)(1-\gamma_w)} = K$$

oder da:

$$n = 55{\cdot}5\ v$$

ist:

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = 55{\cdot}5\ K\ \frac{(1-\gamma_s)(1-\gamma_w)}{(1-\gamma_a)(1-\gamma_b)}$$

Hier ist nun folgendes zu bedenken: γ_w und γ_b müssen nahezu gleich Null sein, da gemäß der Theorie der isohydrischen Lösungen der ohnehin schon geringfügige Dissoziationsgrad des Wassers und der schwachen Base durch die Gegenwart der freien Säure, beziehlich des neutralen Salzes auf Null herabgedrückt wird. Ferner wird $\gamma_s = \gamma_a$ sein, d. h. der Dissoziationsgrad des stark dissoziierten Salzes sowie der stark dissoziierten Säure werden nur wenig voneinander differieren. Es muß mithin:

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = \text{const.}$$

sein, solange der Druck und die Temperatur konstant sind.

Diese Folgerung der Theorie hat Bredig[1]) experimentell bestätigt. Derselbe untersuchte die Hydrolyse der Chlorhydrate schwacher Basen, z. B. des Anilin, und zwar ermittelte er das x mit Hilfe des Leitvermögens der Lösung. Dasselbe sei M_v, so muß offenbar:

$$M_v = (1-x)\,\lambda_v + x\,\lambda_{HCl}$$

sein, wenn λ_v das Leitvermögen des unzersetzten Salzes bezeichnet. Denn das Leitvermögen der freien Base kommt nicht in Betracht. Um das Leitvermögen des unzersetzten Salzes zu ermitteln, bediente sich Bredig des Kunstgriffes, die Hydrolyse des gelösten Salzes durch Zusatz der freien Base zu verhindern. Das von der Menge der zugesetzten Base unabhängige Leitvermögen konnte dann als λ_v in Rechnung gesetzt werden. Es ergaben sich für Anilinchlorhydrat bei der Verdünnung mit Wasser (M_v) sowie bei der Verdünnung mit $\frac{1}{32}$ (λ_1) und $\frac{1}{64}$ (λ_2) normaler Anilinlösung die folgenden Leitvermögen:

v	M_v	λ_1	λ_2
64	112·9	101·9	102·0
128	120·9	104·4	104·4
256	129·7	106·9	106·7
512	140·1	107·9	107·9
1024	153·1	109·8	109·8

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 13, 321 (1894).

Demnach geben die unter λ_1 und λ_2 verzeichneten Werte das Leitvermögen des unzersetzten Salzes, und zwar verdienen diese Werte ein umso größeres Zutrauen, als Versuche mit Kaliumchlorid erwiesen, daß der Dissoziationsgrad dieses Salzes durch den Zusatz von Anilin nicht wesentlich geändert wird. Wir erhalten demnach durch Auflösung der obigen Gleichung:

$$x = \frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}$$

und

$$\text{Const.} = \frac{v\left(1 - \frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}\right)}{\left(\frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}\right)^2}$$

Es ergab sich in der Tat für Anilinchlorhydrat:

v	M_v	λ_v	100 x	Const.
32	105·9	97·9	2·63	45 × 10^3
64	112·9	101·1	3·90	40
128	120·9	104·3	5·47	40
256	129·7	106·4	7·68	40

und für das Chlorhydrat des Paratoluidin:

v	M_v	λ_v	100 x	Const.
32	101·7	94·6	2·33	58 × 10^3
64	108·5	97·8	3·51	50
128	115·8	101·0	4·83	52
256	123·3	103·1	6·60	55
512	132·9	105·2	9·03	57

Eine andere, chemisch außerordentlich interessante Frage ist die nach der hydrolytischen Zersetzung der Alkalisalze schwacher Säuren in die freie Säure und Base nach der stöchiometrischen Gleichung:

$$NaA + H_2O = NaHO + HA$$

wenn A das Anion des in Betracht kommenden Salzes bezeichnet. Das zu erwartende chemische Gleichgewicht läßt sich durch die folgenden Betrachtungen vorherbestimmen.

Für das Wasser muß die Gleichgewichtsbedingung erfüllt sein:

$$C_H \, C_{OH} = k'$$

wenn k' die Dissoziationskonstante des Wassers bezeichnet, da angesichts der sehr geringfügigen Dissoziation des Wassers die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers immer angenähert gleich 1 sein wird. Nach später zu erörternden Messungen beträgt in reinem Wasser:

$$C_H = C_{OH} = 1{\cdot}09 \times 10^{-7}$$

Wir erhalten demnach:

$$C_H \, C_{OH} = (1{\cdot}09 \times 10^{-7})^2$$

Für die durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte schwache Säure muß nach hergestelltem Gleichgewicht die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_H C_A}{C_{HA}} = k$$

erfüllt sein, wenn k die Dissoziationskonstante der schwachen Säure bezeichnet. Durch Division dieser beiden Gleichungen durcheinander erhalten wir:

$$\frac{C_{HA} C_{OH}}{C_A} = \frac{(1\cdot09 \times 10^{-7})^2}{k}$$

Es ist nun aber leicht einzusehen, daß die Konzentration sowohl der Hydroxylionen als der Säuremolekeln gleich der Konzentration des hydrolysierten Salzes sein muß. Denn die Hydroxylionen können nur von dem durch die Hydrolyse entstandenen Alkali herrühren, da der Dissoziationsgrad des Wassers durch das Alkali auf Null herabgedrückt wird. Ebenso werden die unzersetzten Säuremolekeln die Gesamtanzahl der durch die Hydrolyse entstandenen Säuremolekeln geben, da der Dissoziationsgrad der schwachen Säure bei Gegenwart des stark dissoziierten nicht hydrolysierten Salzes nur verschwindend klein sein kann. Die freien Anionen endlich rühren von dem nicht hydrolysierten Salz her, das wir in verdünnten Lösungen als vollkommen in seine Ionen gespalten betrachten können. C_A gibt demnach die Konzentration des nicht hydrolysierten Salzes. Bezeichnen wir also mit x den hydrolysierten Bruchteil des Salzes, mit v das Volum der Lösung, das ein Molekulargewicht des Salzes gelöst enthält, so geht unsere obige Gleichung über in:

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{(1\cdot09 \times 10^{-7})^2}{k}$$

x wird also umso größer sein, je kleiner k ist, d. h. der Prozentsatz des hydrolysierten Salzes steigt mit sinkender Dissoziationskonstante der in Betracht kommenden Säure. Die Dissoziationskonstanten einiger sehr schwachen Säuren sind von Walker und Cormack[1]) bestimmt worden. Dieselben betragen:

Säure	$k \times 10^{10}$
Essigsäure	180000
Kohlensäure	3040
Schwefelwasserstoff	570
Borsäure	17
Blausäure	13
Phenol	1·3

Darnach berechnet Walker[2]) die Hydrolyse in einer 0·1 normalen Lösung:

Salz	Hydrolyse in % berechnet	Hydrolyse in % gefunden[3])
Natriumazetat	0·008	0·008
Natriumbikarbonat	0·06	—
Natriumsulfhydrid	0·14	—
Borax	0·30	0·50
Natriumcyanid	0·96	1·10
Natriumphenolat	3·00	3·00

Die Theorie hat sich also vortrefflich bewährt.

[1]) Journ. of Chemic. Soc. 77, 5 (1900).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 32, 137 (1900).
[3]) Shields, Zeitschr. für physik. Chemie 12, 167 (1893).

Autokatalyse.

Die Anschauung, daß die chemische Aktionsfähigkeit einer Säure in erster Linie von ihrem Dissoziationsgrade, also von der Anzahl der in der Volumeinheit der Säurelösung enthaltenen Wasserstoffionen abhängt, hat eine ebenso unerwartete als merkwürdige Bestätigung durch einige Messungen von Henry d. J.[1]) gefunden. Derselbe fand für die Umwandlung der γ-Oxyvaleriansäure in das entsprechende Lakton durch starke Säuren, daß der zeitliche Verlauf dieses Prozesses durch die auf die sogenannten Vorgänge erster Ordnung bezügliche Formel:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)$$

dargestellt wird. Bei der Einwirkung schwacher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, und bei der freiwilligen Umwandlung der Oxysäure in das Lakton erwies sich diese Formel als nicht mehr zutreffend: das C, welches konstant sein sollte, nahm im ersten Falle stetig ab, im letzteren Falle stetig zu. Ostwald äußerte die Vermutung, daß es sich bei der freiwilligen Umwandlung der Oxysäure in das Lakton um eine Autokatalyse handle, d. h. daß der in seine Ionen gespaltene Anteil der Oxysäure auf den nicht dissoziierten Anteil einwirkt. Diese Frage ließ sich besonders gut an der Oxyvaleriansäure untersuchen, da die Umwandlung derselben in das Lakton eine vollständige ist, während sich die Wasserabspaltung bei der Oxybuttersäure nur bis zu einer gewissen Grenze vollzieht.

Betrachten wir zunächst den einfacheren Fall der freiwilligen Laktonbildung. Nach dem Gesetz von der Massenwirkung muß die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional sein der Menge der nicht dissoziierten Säure, die katalysiert wird, und der Menge der dissoziierten Säure, die katalysiert. Die Konzentration der Säure ist $A - x$, wenn A die ursprünglich vorhandene, x die bereits in Lakton verwandelte Menge der Säure bezeichnet. Der dissoziierte Anteil der Säure sei $\gamma(A-x)$, der nicht dissoziierte mithin: $(1-\gamma)(A-x)$, so muß:

$$\frac{dx}{dt} = C\gamma(1-\gamma)(A-x)^2 = C\gamma(A-x)^2$$

sein, da $1 - \gamma$ nahezu gleich 1 ist. Es muß aber ferner nach dem oben abgeleiteten Gesetz von Ostwald:

$$\gamma^2 (A - x) = k(1 - \gamma)$$

sein, wenn k die Dissoziationskonstante der Säure bezeichnet. Daraus ergibt sich:

$$\gamma = \frac{1}{2(A-x)}\left[\sqrt{4k(A-x) + k^2} - k\right]$$

so daß unsere Differentialgleichung die Form annimmt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}(A-x)\left[\sqrt{4k(A-x) + k^2} - k\right]$$

oder nach Integration:

$$\int \frac{dx}{(A-x)\left[\sqrt{4k(A-k) + k^2} - k\right]} = \frac{Ct}{2} + \text{const.}$$

Setzen wir:

$$z^2 = 4k(A-x) + k^2$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **10**, 96 (1892).

so nimmt der Ausdruck auf der linken Seite unserer Gleichung die Form an:

$$-2\int\frac{z\,dz}{(z-k)^2(z+k)}$$

oder nach der Zerlegung in Partialbrüche:

$$-\int\frac{dz}{(z-k)^2}-\frac{1}{2k}\int\frac{dz}{z-k}+\frac{1}{2k}\int\frac{dz}{z+k}$$

Die Ausführung der Integrationen liefert:

$$\frac{1}{z-k}-\frac{1}{2k}\lg(z-k)+\frac{1}{2k}\lg(z+k)$$

also

$$\text{const.}+\frac{Ct}{2}=\frac{1}{\sqrt{4k(A-x)+k^2}-k}+\frac{1}{2k}\lg\frac{\sqrt{4k(A-x)+k^2}+k}{\sqrt{4k(A-x)+k^2}-k}$$

Wählen wir den Anfangspunkt der Zeit so, daß für $t = o$ auch $x = o$ ist, und vernachlässigen wir alle in bezug auf k quadratischen Glieder, so kommt:

$$\frac{Ct}{2}=\frac{1}{\sqrt{4k(A-x)}-k}+\frac{1}{2k}\lg\frac{\sqrt{4k(A-x)}+k}{\sqrt{4k(A-x)}-k}$$
$$-\frac{1}{\sqrt{4kA}-k}-\frac{1}{2k}\lg\frac{\sqrt{4kA}+k}{\sqrt{4kA}-k}$$

Die Bestimmung der Dissoziationskonstante ergab den Wert:

$$k = 0{\cdot}0000202$$

und die Geschwindigkeit der Umwandlung einer $\frac{1}{2{\cdot}76}$ normalen Lösung der Säure in das Lakton wurde wie folgt ermittelt:

t (Minuten)	A — x	$\frac{C}{2}$
490	31·03	0·00718
1160	24·71	0·00751
1520	22·16	0·00700
1938	19·58	0·00712
2560	16·67	0·00702
3360	13·81	0·00695
4110	11·83	0·00685
4700	10·78	0·00707
5520	9·39	0·00698
	Mittel . .	0·00707

Läßt man B Molekeln einer gleich stark dissoziierten Säure auf die Oxyvaleriansäure einwirken, so erhält die Differentialgleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt}=C\gamma(A-x)(A+B-x)$$

oder da

$$\gamma^2(A+B-x)=k(1-\gamma)$$

sein muß:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{C}{2}(A-x)\left[\sqrt{4k(A+B-x)+k^2}-k\right]$$

Setzt man wieder: $4k(A+B-x)+k^2 = z^2$

und $k^2 + 4kB = h^2$

so erhält das Integral die Form:

$$-2\int\frac{z\,dz}{(z-k)(z^2-h^2)}$$

dessen Zerlegung in Partialbrüche ergibt:

$$\int\frac{dz}{(h+k)(z+h)} + \frac{1}{2B}\int\frac{dz}{z-k} - \frac{1}{h-k}\int\frac{dz}{z-h}$$

Die Ausführung der Integration führt, wenn für $t = o$ auch $x = o$ gesetzt wird, und wenn man wieder die in bezug auf k quadratischen Glieder vernachlässigt, zu der Formel:

$$\frac{Ct}{2} = \frac{1}{\sqrt{4Bk}-k}\lg\frac{\sqrt{4k(A+B)}-\sqrt{4Bk}}{\sqrt{4k(A+B-x)}-\sqrt{4Bk}}$$

$$-\frac{1}{4\sqrt{Bk}+k}\lg\frac{\sqrt{4k(A+B)}+\sqrt{4Bk}}{\sqrt{4k(A+B-x)}+\sqrt{4Bk}}$$

$$-\frac{1}{2B}\lg\frac{\sqrt{4k(A+B)}-k}{\sqrt{4k(A+B-x)}-k}$$

Die dieser Formel zugrunde liegende Annahme von der gleich starken Dissoziation mit der Oxyvaleriansäure trifft für die Essigsäure zu. Es hat sich denn auch die Formel bei den Versuchen von Henry über die Laktonbildung aus der Oxyvaleriansäure bei der Einwirkung von Essigsäure vortrefflich bestätigt. So ergab sich bei einem Versuch

A = 17·62		B = 21·24
t (Minuten)	A + B — x	$\frac{C}{2}$
210	37·88	0·00239
390	36·65	0·00288
1170	33·38	0·00261
1860	31·40	0·00235
2640	29·55	0·00240
3300	28·16	0·00242
4080	26·96	0·00238
4710	26·23	0·00235
5550	25·15	0·00241
	Mittel	0·00246

Übrigens hatte schon Hjelt ähnliche Anomalien für die Phtalidbildung aus Oxymethylbenzoësäure nachgewiesen und eine nähere Untersuchung von Uno Collan[1]) tat überzeugend dar, daß es sich auch hier um die katalytische Einwirkung des dissoziierten Anteiles der Säure auf den nicht dissoziierten Anteil handelt.

Es müßte demnach die Autokatalyse verhindert werden, wenn man die Säure in einem nicht dissoziierenden Lösungsmittel auflöst. Collan fand in der Tat, daß eine Lösung von Methyloxybenzoësäure in Azeton nach 200 Stunden ihren Titer nicht ver-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **10**, 132 (1892).

ändert hatte: es war also kein Phtalid entstanden. Man hat es demnach mit dem außerordentlich paradoxen Vorgang einer Wasserabspaltung zu tun, zu deren Einleitung Wasser nötig ist. Ebenso wird nach den Beobachtungen von Henry durch den Zusatz des neutralen Natriumsalzes der Säure die Autokatalyse wesentlich verzögert. Gemäß der oben entwickelten Theorie der isohydrischen Lösungen muß dem so sein, da durch die Gegenwart des stark dissoziierten Natriumsalzes der Dissoziationsgrad der schwach dissoziierten Säure herabgesetzt wird.

Affinitätskoeffizienten und Leitvermögen.

Wir werden durch die vorstehenden Betrachtungen zu dem Schluß gedrängt, daß für die chemische Wirkungsfähigkeit einer Substanz ihr Dissoziationszustand maßgebend ist, da ferner die Aktionsfähigkeit außer von der Konzentration der die betreffende Reaktion einleitenden Ionen im hohen Grade von deren Beweglichkeit abhängen wird, so muß zwischen der Aktionsfähigkeit und dem Leitvermögen einer Säure oder einer Base eine nahe Beziehung bestehen.

Ostwald fand denn auch in der Tat, daß Säuren von gleichem Leitvermögen gleiche Reaktionsfähigkeit haben, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten erweisen:

	A	B	λ
Chlorwasserstoff	24·12	21·87	393
Bromwasserstoff	23·70	24·38	398
Jodwasserstoff	23·33	—	397
Salpetersäure	22·06	21·87	386
Chlorsäure	22·78	22·61	387

Unter A stehen die durch die Katalyse von Methylazetat, unter B die aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion erhaltenen Reaktionskonstanten, während unter λ die Leitfähigkeiten für eine Verdünnung von 32 Litern angegeben sind.

Für schwächere Säuren zeigten sich zunächst Abweichungen, auch die Leitfähigkeit der Basen ging nicht vollkommen parallel ihrer von Reicher durch die Verseifung von Äthylazetat ermittelten Reaktionsfähigkeit. Die letztere Abweichung ist durch die Messungen von Bugarszky[1]) vollständig behoben worden. Derselbe bestimmte die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylazetat durch Alkalilösungen und verglich die so gemessenen Reaktionsfähigkeiten der Alkalien mit deren Leitvermögen bei gleicher Verdünnung und gleicher Temperatur. Setzt man die beiden Größen für Kalihydrat gleich 1, so erhält man:

	Leitvermögen	Affinität
Kalihydrat	1·000	1·000
Natronhydrat	0·930	0·965
Lithionhydrat	0·888	0·972
Barythydrat	0·943	0·944
Strontianhydrat . . .	0·911	0·915
Kalkhydrat	0·897	0·911

Die beiden Zahlenreihen verlaufen vollkommen parallel miteinander, nur das Lithionhydrat, dessen Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden ist, macht eine Ausnahme.

Die Reaktionsfähigkeit verschieden konzentrierter Lösungen ein und derselben Säure müßte der Konzentration der Wasserstoffionen proportional sein. Das haben

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 8, 398 (1891).

Versuche von Palmaer[1]) über die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch verschieden konzentrierte Lösungen von Salzsäure in der Tat erwiesen.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

c die Konzentration der Säure, ausgedrückt durch die Anzahl der in einem Liter enthaltenen Molekeln,

c_H die aus dem Leitvermögen abgeleitete Konzentration der Wasserstoffionen,

ς die Geschwindigkeit der Inversion.

c	c_H	ς	$\frac{\varsigma}{c_H}$
0·1	0·0939	0·01951	0·2078
0·00995	0·00984	0·001833	0·1863
0·00704	0·00699	0·001303	0·1863
0·00500	0·00498	0·0009248	0·1857
0·002057	0·002057	0·0003793	0·1844
0·00089	0·00089	0·0001830	0·1851

Wie die Zahlen der letzten Kolumne erweisen, ist die Proportionalität zwischen der Konzentration der Wasserstoffionen und der Inversionsgeschwindigkeit wenigstens für die verdünnteren Lösungen eine vollkommen strenge.

Alles, was das Leitvermögen einer gelösten Säure oder Base ändert, muß demnach auch auf die chemische Reaktionsfähigkeit der betreffenden Verbindung von Einfluß sein. Wakeman fand in der Tat bei der schon oben besprochenen Untersuchung über die Herabsetzung des Dissoziationsgrades von in Wasser gelösten Säuren durch Zusatz von Alkohol, daß auch die Geschwindigkeit, mit der die Säuren den Rohrzucker invertieren, durch Alkoholzusatz bedeutend vermindert wird. Es ergab sich z. B. für Cyanessigsäure die Reaktionsgeschwindigkeit

4·963 für die in Wasser gelöste Säure
0·8969 „ „ „ verdünntem Alkohol gelöste Säure

und ebenso für Salzsäure:

40·96 für die in Wasser gelöste Säure
25·26 „ „ „ verdünntem Alkohol gelöste Säure

Wir haben früher gesehen, daß nach den Messungen von Cohen und älteren Experimentatoren das Verhältnis der Leitfähigkeiten von in Wasser und Wasser-Alkoholgemischen gelösten Elektrolyten ein sehr angenähert konstantes ist, und zwar für alle Konzentrationen der Wasser-Alkoholgemische bis zu etwa 70 Volumprozenten Alkohol hinauf. Es muß also nach der uns beschäftigenden Theorie ebenso zwischen den Reaktionskonstanten der in Wasser und in Wasseralkoholgemischen aufgelösten Säuren ein konstantes Verhältnis bestehen. Das hat Cohen[2]) in der Tat für Salzsäure nachgewiesen.

Bezeichnen wir die nach der bekannten Formel:

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{A}{A - x}$$

berechneten Reaktionskonstanten multipliziert mit 10^8 mit C, so beträgt für die Inversion einer zehnprozentigen Rohrzuckerlösung bei 18° diese Konstante:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 22, 492 (1897).
[2]) Ibid. 28, 145 (1898).

Normalität	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$
	C						
in Wasser	775	341	157	760	365	181	852
in 50 Vol.-% Alkohol	640	260	114	535	248	120	573
Verhältnis	1.21	1.31	1.39	1.42	1.47	1.50	1.49

Das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten nähert sich also in der Tat für verdünntere Lösungen einem konstanten Grenzwerte 1·50.

Ebenso ergab sich für die in verdünnterem Alkohol aufgelöste Salzsäure

Normalität	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{128}$
	C			
in Wasser	157	760	365	852
in 20 Vol.-% Alkohol . .	152	719	347	830
Verhältnis	1.03	1.05	1.05	1.03

Hier wird also der konstante Grenzwert schon für eine größere Säurekonzentration erreicht. Jedenfalls erweisen diese interessanten Versuche, daß in verdünnten Lösungen der Einfluß des Alkoholzusatzes wie auf das Leitvermögen so auch auf die Reaktionsfähigkeit ein konstantes ist.

Nach den oben besprochenen Messungen von Fanjung beeinflußt der Druck den Dissoziationszustand der Elektrolyte. Es muß also bei den nunmehr aufgedeckten Beziehungen zwischen dem Dissoziationszustand und der Reaktionsfähigkeit der Säuren auch ein Einfluß des Druckes auf die letztere erwartet werden. Dabei ist nach den Untersuchungen von Fanjung vorherzusehen, daß der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsfähigkeit schwacher Säuren ein sehr viel bedeutenderer sein muß als für stärkere Säuren. Die Versuche von Bogojawlensky und Tammann[1]) haben das auch in der Tat erwiesen. Dieselben bestimmten für 0·2 normale Salzsäure und Essigsäure die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylazetates bei einer Temperatur von ca. 30·5° C. und unter verschiedenen Drucken. Bei einem Druck von 500 Atmosphären ergab sich die Verseifungsgeschwindigkeit für Salzsäure um 21 bis 23%, für Essigsäure hingegen um 35 bis 37% größer als bei dem Druck einer Atmosphäre.

Affinitätskonstanten einiger Säuren und Basen.

Um zu einem von der jeweiligen Verdünnung unabhängigen Maß für die Affinitätskonstanten der Säuren und Basen zu gelangen, hat Ostwald in zweckentsprechender Weise dafür die aus seinem Gesetz:

$$\frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)} = \text{const.}$$

sich ergebende Dissoziationskonstante vorgeschlagen, da dieselbe ein Maß für die Dissoziationsfähigkeit, also auch für die chemische Aktionsfähigkeit jedes Elektrolyten gibt. Das reiche in dieser Richtung vorliegende Beobachtungsmaterial ist fast ausschließlich Ostwald und seinen Schülern zu verdanken.[2])

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **23**, 13 (1896).

[2]) Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu erheben, gebe ich nachstehend eine Liste der wichtigeren in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen: Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie **3**, 170. 241. 369 (1889). — Bethmann, Ibid. **5**, 385 (1890). — Bader, Ibid. **6**, 289 (1890). — Walden, Ibid. **8**, 433 (1891); **10**, 563. 638 (1892). —

Es würde die unseren Betrachtungen gesteckten Grenzen überschreiten, wollten wir auf die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchungen mit voller Ausführlichkeit eingehen; wir müssen uns damit begnügen, einige der Hauptresultate hervorzuheben.

Vergleichen wir zunächst einige homologe Verbindungen, z. B. die Fettsäuren miteinander, wobei wir als Maß der Affinität die mit 100 multiplizierte Konstante der Ostwaldschen Formel benützen, so ergibt sich:

Ameisensäure	0·0214
Essigsäure	0·00180
Propionsäure	0·00134
Buttersäure	0·00149
Isobuttersäure	0·00144
Valeriansäure	0·00161
Kapronsäure	0·00145

Franke[1]) hat die Dissoziationskonstante für Präparate von ganz besonderer Reinheit ermittelt. Es ergab sich für k × 10²

Ameisensäure	0·0214
Essigsäure	0·00180
Propionsäure	0·00134
Norm-Buttersäure	0·00152
Iso-Buttersäure	0·00143
Norm-Valeriansäure	0·00150
Iso-Valeriansäure	0·00167
Kapronsäure	0·00138
Isobutylessigsäure	0·00145
Diäthylessigsäure	0·00189
Heptylsäure	0·00131
Kaprylsäure	0·00144

Die Affinitätskonstante nimmt also zunächst mit steigendem Molekulargewicht der Säuren ab, um dann angenähert konstant zu bleiben. Ganz ähnliche Verhältnisse hat Reicher[2]) bei der Verseifung der Ester gefunden, ebenso Hecht und Conrad[3]) bei der Einwirkung der Alkyljodide auf Natriumalkoholate, Mentschutkin und Wassilieff[4]) bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Trimethylamin, sowie Conrad und Brückner[5]) bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen verschiedener Ketonsäureester.

Substitution in der Molekel erhöht oder erniedrigt den Affinitätskoeffizienten je nach der chemischen Natur des substituierenden Atomes oder Atomkomplexes. Chlor bedingt eine bedeutende Steigerung der Dissoziationskonstante:

Essigsäure	0·0018
Monochloressigsäure	0·155
Dichloressigsäure	5
Trichloressigsäure	40

Walker, Journ. of Chemic. Soc. **41**, 696 (1892). — Ebersbach, Zeitschr. für physik. Chemie **11**, 608 (1893). — Lovén, Ibid. **13**, 550 (1894); **19**, 456 (1896). — Franke, Ibid. **16**, 477 (1895). — Styszkowski, Ibid. **22**, 173 (1897).

[1]) Loc. cit.

[2]) Liebigs Annalen **128**, 255 (1885).

[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **3**, 450 (1889).

[4]) Ibid. **5**, 589 (1890).

[5]) Ibid. **7**, 283 (1891).

Bei der Substitution in kohlenstoffreicheren Säuren tritt der die Affinität öhende Einfluß des Chlor zwar noch deutlich hervor, jedoch in viel geringerem ße als bei der Essigsäure:

Milchsäure	0·0138
Trichlormilchsäure . .	0·465
Buttersäure	0·00149
Trichlorbuttersäure . .	10

fenbar spielt hier die räumliche Entfernung der Karboxylgruppe von dem Chlor ie Rolle. Bei der Trichlormilchsäure, wo die Verstärkung der Affinität durch die ei Chloratome auffallend gering ist, dürfte eine wechselseitige Beeinflussung der eiden Substituenten eintreten. Für beides, sowohl für den Einfluß der räumlichen ntfernung als für die wechselseitige Beeinflussung der Substituenten, werden wir i der Folge noch Beispielen begegnen.

Brom, Cyan und die Rhodangruppe wirken verstärkend:

Monobromessigsäure . .	0·138
Cyanessigsäure	0·370
Rhodanessigsäure	0·265

Angesichts der schwach sauren Eigenschaften der Blausäure ist die bedeutende Verstärkung der Essigsäure durch den Eintritt einer Cyangruppe befremdlich; die letztere wirkt stärker wie Chlor, obwohl die Wasserstoffverbindung des Chlor zu den stärksten Säuren gehört.

Den Säuren, die man aus dem nicht leitenden Cyanamid durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch Säurereste erhält, kommen nach den Messungen von Bader ziemlich bedeutende Affinitätskonstanten zu:

Azetylcyanamid	0·015
Butyrylcyanamid . . .	0·0112
Isovalerylcyanamid . .	0·0139
Benzoylcyanamid . . .	0·186

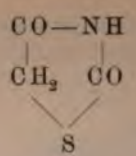
Auffallend ist der Umstand, daß die Rhodanessigsäure eine kleinere Affinitätskonstante hat als die Cyanessigsäure, da der Schwefel sonst eine bedeutende Verstärkung der Säuren bedingt. Vielleicht liegt der Grund hierfür in dem Umstande, daß sich das Schwefelatom zwischen die Cyangruppe und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe schiebt. Die Rhodanessigsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-S-CN \\ | \\ COOH \end{array}$$

geht durch Wasseraufnahme in die Karbaminthioglykolsäure über:

$$\begin{array}{l} CH_2-S-CONH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

welcher die Affinitätskonstante 0·0246 zukommt. Dieselbe ist also noch immer stärker als die Essigsäure, aber schwächer als die Rhodanessigsäure. Die der letzteren isomere Senfölessigsäure hat eine auffallend geringe Affinitätskonstante (0·000024). Dieselbe kann daher keine echte Säure mehr sein, sondern muß mit Hantzsch und Liebermann als ein Dioxythiazol:



betrachtet werden.

Die Hydroxylgruppe wirkt gleichfalls verstärkend auf die Säuren:

Glykolsäure	0·0152
Milchsäure	0·0138
β-Oxypropionsäure	0·00311
Oxyisobuttersäure	0·0106

In dem Unterschied zwischen der Milchsäure und der β-Oxypropionsäure spricht sich wieder sehr deutlich der Einfluß der räumlichen Entfernung der Substituenten von der Karboxylgruppe aus.

Ersetzt man den Sauerstoff durch Schwefel, so tritt eine weitere Verstärkung ein: die Thioglykolsäure z. B. (k = 0·0225) ist stärker als die Glykolsäure. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet die Dithioglykolsäure:

$$S\,(CH_2 - COOH)_2$$

mit der Konstante 0·048, welche schwächer ist als die Diglykolsäure:

$$O\,(CH_2 - COOH)_2$$

mit der Konstante 0·11. Die Dithiodiglykolsäure

$$\begin{array}{l} S - CH_2 - COOH \\ | \\ S - CH_2 - COOH \end{array}$$

ist wieder stärker als die Thioglykolsäure: ihre Konstante beträgt 0·065.

Ersetzt man in der Glykolsäure den Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch Alkoholradikale, so erfährt dieselbe eine bedeutende Verstärkung:

Methylglykolsäure	0·0335
Äthylglykolsäure	0·0234
Phenylglykolsäure	0·0756

Die Alkohol- und Säurereste haben durchwegs eine verstärkende Wirkung. Von dem Cyanamid wurde schon gesprochen; auch die vollkommen indifferente Amidoessigsäure wird zu einer starken Säure, wenn man den Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt:

Phenylamidoessigsäure	0·00390
Hippursäure	0·022
Azetursäure	0·0230
Phtalamidoessigsäure	0·100

Für die Beurteilung des Einflusses, welchen die räumliche Entfernung der Substituenten auf die Veränderung der Affinitätskonstanten ausübt, bieten die aromatischen Säuren ein besonders geeignetes Material. Vergleicht man die drei isomeren Oxybenzoësäuren mit der Benzoësäure selber:

Benzoësäure	0·0060
Salizylsäure	0·102
m-Oxybenzoësäure	0·00867
p-Oxybenzoësäure	0·00286

so ist der besonders starke Einfluß der Hydroxylgruppe in der Orthostellung evident.

Dasselbe Verhältnis finden wir bei anderen substituierten Benzoësäuren wieder:

Chlorbenzoësäuren		Brombenzoësäuren	
Ortho . . .	0·132	Ortho . . .	0·145
Meta. . . .	0·0155	Meta. . . .	0·0137
Para. . . .	0·0093		

Nitrobenzoësäuren	
Ortho	0·616
Meta	0·0345
Para.	0·0396

Ebenso nach Bader bei den Nitrophenolen:

Ortho	0·000043
Meta.	0·0000089
Para.	0·000012

Treten mehrere Substituenten, z. B. zwei Hydroxylgruppen in die Benzoësäure ein, so hängt die Affinitätskonstante der entstehenden Dioxybenzoësäure von der Stellung ab, welche die beiden Hydroxylgruppen zu der Karboxylgruppe haben. Die Metadioxybenzoësäure (1, 2, 6, COOH = 1) erweist sich als die weitaus stärkste Säure mit der Konstante 5. Vergleicht man die beiden Oxysalizylsäuren miteinander:

1 . 2 . 3 = 0·114
1 . 2 . 5 = 0·108

so zeigt sich, daß der Einfluß der zweiten Hydroxylgruppe in beiden angenähert derselbe ist, da dieselbe in beiden Säuren dieselbe Stellung zum Karboxyl hat.

In der Protocatechusäure:

1 . 3 . 4 = 0·0033

sind die Hydroxylgruppen weiter von der Karboxylgruppe entfernt, dieselbe ist daher schwächer, sogar schwächer als die Benzoësäure, offenbar weil die beiden benachbarten Hydroxylgruppen aufeinander einwirken.

Sind die Hydroxylgruppen weiter voneinander entfernt, so tritt die individuelle Verstärkung durch jede derselben wieder deutlich hervor:

β-Resorzylsäure	(1 . 2 . 4)	0·0515
α- „	(1 . 3 . 5)	0·0091

Die beiden Hydroxylgruppen haben dieselbe Stellung zu einander, die stärkere Wirkung der in der Orthostellung zum Karboxyl befindlichen kommt deutlich zum Ausdruck.

Ähnliches ist übrigens, und das erhöht das Zutrauen zu den Schlüssen Ostwalds, durch Conrad und Brückner[1]) auf rein chemischem Wege nachgewiesen worden. Bei dem Umsatz der drei isomeren Natriumkresylate mit Methyljodid in alkoholischer Lösung fanden sie, daß die Geschwindigkeit der Reaktion durch die relative Stellung der Methyl- und der Hydroxylgruppe zu einander bedingt ist. Es ergab sich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° C:

o-Kresol	0·002764
m-Kresol	0·003012
p-Kresol	0·003341

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 7, 274 (1891).

Je weiter also die Methylgruppe von der Hydroxylgruppe entfernt ist, desto loser ist das Natrium gebunden.

In wie hohem Grade zwei Substituenten sich gegenseitig beeinflussen können, beweisen Ostwalds Messungen mit den beiden Nitrosalizylsäuren. Er erhielt für die Orthosäure (1.2.3) die Konstante 1·57 und für die Parasäure (1.2.5) die Konstante 0·89. Die Nitrogruppe hat in beiden Säuren dieselbe Stellung zu der Karboxylgruppe und doch ist ihr Einfluß auf die Affinität der Salizylsäure in den beiden Säuren ganz verschieden wegen ihrer verschiedenen Stellung zu der Hydroxylgruppe.

Die ungesättigten Säuren sind in der Regel stärker als die gesättigten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt:

Propionsäure . . .	0·00134	Buttersäure	0·00149
Akrylsäure	0·0056	Krotonsäure . . .	0·00204

Nur die Tiglinsäure ist schwächer als die Valeriansäure:

Valeriansäure . .	0·00161
Tiglinsäure . . .	0·000957

Bei den gesättigten Säuren bedingt der Eintritt einer Phenylgruppe eine Erhöhung der Affinität. Dasselbe ist auch bei den ungesättigten Säuren zu konstatieren, wenn sich die Phenylgruppe in der α-Stellung befindet:

Atropasäure (α-Phenylakrylsäure) . . . 0·0143

Die Zimtsäure hingegen, in welcher sich die Phenylgruppe in der β-Stellung befindet, ist nicht nur schwächer wie die Atropasäure, sondern auch wie die Akrylsäure selber, denn ihre Affinitätskonstante beträgt 0·00355.

Für die zweibasischen Säuren ist die Ostwaldsche Formel nicht mehr streng gültig, da die Dissoziationsverhältnisse derselben wesentlich andere sind als die der einbasischen Säuren. Es genügt nicht, einfach die Formel:

$$\frac{C_0}{C_1^{\,3}} = \text{const.}$$

einzuführen, denn die Säuren erleiden einerseits eine Dissoziation nach dem Schema:

H HR

und gleichzeitig tritt ein Zerfall der Molekel in die drei Ionen

H, H, R

ein. Für schwächere Säuren und für gewisse Konzentrationen — im Durchschnitt bis $\gamma = 0{\cdot}5$ — überwiegt aber die Dissoziation in zwei Ionen über die in drei Ionen in so bedeutendem Maße, daß die Formel noch vollkommen anwendbar bleibt. So fand Ostwald z. B. für die Malonsäure:

v	λ	100 γ	100 k
16	53·07	14·85	0·159
32	72·32	20·20	0·159
64	97·15	27·15	0·158
128	128·50	39·50	0·157
256	165·90	46·40	0·157
512	208·80	58·60	0·162
1024	253·20	70·80	0·168
2048	294·50	82·80	0·187

Die Konstante steigt also, so wie das auf das Maximum als Einheit bezogene eitvermögen den Wert 0·5 übersteigt; bis zu dieser Grenze jedoch ist die Formel r die Bestimmung der Dissoziationskonstante vollkommen tauglich.

Auch in dieser Reihe fällt für homologe Verbindungen die Affinitätskonstante it steigendem Molekulargewicht:

Malonsäure	0·158
Bernsteinsäure	0·00665
Glutarsäure	0·00475
Adipinsäure	0·00371
Pimelinsäure	0·00357
Korksäure	0·00311
Azelainsäure	0·00296
Sebazinsäure	0·00234

Die Daten für die Korksäure und die Azelainsäure sind einer Untersuchung on Bethmann entnommen.

Wir hatten für die einbasischen Säuren gefunden, daß dieselben durch die ubstitution eines Alkoholradikales an Stelle von Wasserstoff verstärkt werden. Bei en zweibasischen Säuren gilt diese Regel nicht ausnahmslos. Die Malonsäurederivate nd schwächer als die Malonsäure selber: es beträgt nach Ostwald die Affinitäts-onstante von

Methylmalonsäure	0·087
Äthylmalonsäure	0·127
Dimethylmalonsäure . . .	0·077

Ebenso fand Bethmann für die Affinitätskonstante der

Propylmalonsäure	0·113
Isopropylmalonsäure . . .	0·127

Diese Säuren sind also durchwegs schwächer als die Malonsäure selber, da-egen stärker als die ihnen isomeren Derivate der Bernsteinsäure. Es kann keinem weifel unterliegen, daß die räumliche Entfernung der beiden Karboxylgruppen hier ine entscheidende Rolle spielt.

Die substituierten Bernsteinsäuren zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten. ethmann und Walden fanden:

Bernsteinsäure	0·00665	
Methylbernsteinsäure	0·0086	
Äthylbernsteinsäure	0·0086	
Dimethylbernsteinsäure . . .	0·0082	(asymmetrisch)
Dimethylbernsteinsäure . . .	0·0121	(α-symmetrisch)
Dimethylbernsteinsäure . . .	0·0204	(β-symmetrisch)

und für die substituierten Glutarsäuren fand Bethmann:

α-Methylglutarsäure	0·0054
α-Dimethylglutarsäure . . .	0·0053
β-Dimethylglutarsäure . . .	0·0055

Die Alkoholradikale wirken also in beiden Fällen verstärkend.

Auf die verschiedene räumliche Entfernung der beiden Karboxylgruppen von-nander ist die verschiedene Stärke der beiden von Ostwald untersuchten Phtal-uren zurückzuführen. Er fand:

o-Phtalsäure	0·121
m-Phtalsäure . . .	0·0287

Ostwald hat aus diesem Befunde eine interessante Folgerung bezüglich der Maleinsäure und der Fumarsäure gezogen. Er fand für die Affinitätskonstanten derselben:

Maleinsäure . . . 1·17
Fumarsäure . . . 0·093

Daraus wäre zu schließen, daß in der Maleinsäure die beiden Karboxylgruppen sich in geringerer räumlicher Entfernung voneinander befinden als in der Fumarsäure. Bekanntlich hat Wislicenus aus rein chemischen Erfahrungen denselben Schluß gezogen.

Zitrakonsäure und Mesakonsäure stehen nach Wislicenus in derselben Beziehung zueinander wie die Maleinsäure und die Fumarsäure. Ostwald hat denn auch in Übereinstimmung damit gefunden, daß die Zitrakonsäure die stärkere der beiden Säuren ist:

Zitrakonsäure . . . 0·340
Mesakonsäure. . . 0·0790

Liebermann hat eine der Zimtsäure isomere Säure entdeckt, die beim Erwärmen in die gewöhnliche Zimtsäure übergeht. Die Affinitätskonstanten der beiden Säuren sind:

Zimtsäure . . . . . 0·00355
Isozimtsäure . . . . 0·0158

In der letzteren müssen sich also die Karboxylgruppe und die Phenylgruppe in geringerer Entfernung von einander befinden als in der ersteren: die Iozimtsäure repräsentiert die labilere Form.

Die vorstehenden Daten für die Dissoziationskonstanten der zweibasischen Säuren beziehen sich, wie schon bemerkt wurde, sämtlich auf die Dissoziation derselben in ein Wasserstoffion und das einwertige Ion HR, wenn R das zweiwertige Anion der Säure bezeichnet. Der Zerfall der Säure in drei Ionen tritt erst in sehr verdünnten Lösungen ein. Es wäre vom größten Interesse, über die Abhängigkeit dieses vollständigen Zerfalles der zweibasischen Säuren von der Konzentration der Lösung und der chemischen Zusammensetzung der Säuren etwas Erschöpfendes zu wissen. Die allgemeine Lösung dieses Problems steht aber noch aus.

Um nun wenigstens eine annähernde Vorstellung über die Dissoziation der zweibasischen Säuren in drei Ionen zu erhalten, haben Trevor[1]) und Smith[2]) die Konzentration der Wasserstoffionen in den Lösungen der sauren Natriumsalze einiger zweibasischer Säuren ermittelt, und zwar mit Hilfe der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers.

Die ziemlich komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung des sauren Salzes einer zweibasischen Säure lassen sich nach Noyes[3]) auf folgende Weise darstellen. Das Salz habe die Zusammensetzung MHA, so sind in seiner verdünnten Lösung folgende sieben Arten von Molekeln und Ionen anzunehmen:

$$MHA,\ M_2A,\ \overset{+}{M},\ \overset{+}{H},\ \overset{-}{HA},\ \overset{=}{A},\ H_2A,$$

Die Konzentrationen dieser Molekeln, beziehlich Ionen seien:

$$C_M,\ C_H,\ C_{HA},\ C_A,\ C_{H_2A},\ C_{M_2A},\ C_{MHA}$$

Die Konzentrationen der nicht dissoziierten Salzmolekeln wollen wir als unendlich klein vernachlässigen.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **10**, 321 (1892).
[2]) Ibid. **25**, 144 und 193 (1898).
[3]) Ibid. **11**, 495 (1893).

Für das saure Salz müssen die beiden Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$\frac{C_M\, C_{AH}}{C_{MHA}} = \varphi_1$$

$$\frac{C_M\, C_H\, C_A}{C_{MHA}} = \varphi_2$$

urch deren Division durch einander wir erhalten:

$$\frac{C_{HA}}{C_H\, C_A} = k'_1 \text{ oder } k_1\, C_{HA} = C_H\, C_A$$

Für die freie Säure muß ferner die Gleichgewichtsbedingung erfüllt sein:

$$k_2\, C_{H_2A} = C_H\, C_{HA}$$

ezeichnen wir die Konzentration des gelösten Salzes mit C_s, so muß dieselbe gleich in der Summe der Konzentrationen aller die Gruppe A enthaltenden Molekeln oder nen, also

$$C_s = C_{MHA} + C_{HA} + C_A + C_{H_2A} + C_{M_2A}$$

ler wenn wir wieder C_{MHA} und C_{M_2A} als unendlich klein vernachlässigen:

$$C_s = C_{HA} + C_A + C_{H_2A}$$

erner muß die Summe der Konzentration der Metallionen und der Konzentration r Wasserstoffionen der Bedingung genügen:

$$C_M + C_H = C_{HA} + 2\, C_A$$

ler da $C_M = C_s$ zu setzen ist:

$$C_s + C_H = C_{HA} + 2\, C_A$$

etzen wir hierin den Wert für C_s ein, so wird:

$$C_A = C_H + C_{H_2A}$$

Aus diesen vier Gleichungen läßt sich leicht durch Elimination von C_{HA} und C_A die Gleichgewichtsbedingung ableiten:

$$k_1\, k_2 = \frac{C_H^2\, (C_s + C_H + k_2)}{C_s - C_H}$$

Nach den Messungen von Trevor ist nun aber C_H meist sehr klein gegenüber C_s, so daß wir erhalten:

$$k_1\, k_2 = \frac{C_H^2\, (C_s + k_2)}{C_s}$$

$\frac{C_H}{C_s} = \gamma$ gibt offenbar den Dissoziationsgrad des Salzes, für den wir demnach die Beziehung erhalten:

$$k_1\, k_2 = \gamma^2\, C_s\, (C_s + k_2)$$

Für sehr schwache Säuren, für welche k_2 klein ist gegen C_s, wird demnach:

$$\gamma\, C_s = \text{const. und } C_H = \text{const.}$$

d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen ist für die Lösungen der sauren Salze sehr schwacher zweibasischer Säuren eine konstante, die Wasserstoffabspaltung steigt mithin proportional mit der Verdünnung der Lösung. Als allgemeines Maß für die Abspaltung der Wasserstoffionen kann die Konstante:

$$k_1 = \frac{C_H^2\, (C_s + C_H + k_2)}{k_2\, (C_s - C_H)}$$

benützt werden, da k_2 mit Hilfe des Ostwaldschen Gesetzes aus dem Leitvermögen ableitbar ist. Aus der letzten Formel geht hervor, daß das saure Salz um so weniger Wasserstoffionen abspaltet, je größer k_2, d. h. je stärker die freie Säure ist, um deren saures Natriumsalz es sich handelt.

Diese Folgerung der Thermodynamik ist durch die Messungen von Trevor und Smith bestätigt worden:

	$k_2 \times 10^3$	$k_1 \times 10^6$ Smith	$k_1 \times 10^6$ Trevor
Malonsäure	0·158	1·0	0·64
Bernsteinsäure. . . .	0·00665	2·3	2·4
Glutarsäure	0·00473	2·7	2·9
Adipinsäure	0·00376	2·4	2·5
Pimelinsäure.	0·00323	2·6	—
Korksäure.	0·00299	2·5	2·8
Azelainsäure.	0·00253	2·7	—
Sebazinsäure.	0·00238	2·6	—

Die schwächere Wasserstoffabspaltung in den Lösungen der sauren Salze stärkerer Säuren tritt besonders deutlich hervor bei dem Vergleich analog zusammengesetzter Säuren wie der folgenden:

	$k_2 \times 10^6$	$k_1 \times 10^6$
Isopropylmalonsäure	1270	0·35
Äthylmalonsäure	1270	0·54
Heptylmalonsäure	1020	0·61
Oktylmalonsäure.	950	0·65
Methylmalonsäure	860	0·76

Ebenso bei den bisubstituierten Malonsäuren:

	$k_2 \times 10^6$	$k_1 \times 10^6$
Dipropylmalonsäure	11200	0·05
Diäthylmalonsäure	7400	0·18
Methyläthylmalonsäure. . .	1610	0·17
Dimethylmalonsäure	760	0·31

Die substituierten Bernsteinsäuren sind angenähert gleich stark und zeigen daher auch eine angenähert gleich starke Abspaltung von Wasserstoffionen aus dem sauren Salz:

	$k_2 \times 10^6$	$k_1 \times 10^6$
Bernsteinsäure	66·5	2·3
Methylbernsteinsäure.	86·0	1·6
Äthylbernsteinsäure	85·0	1·3
Propylbernsteinsäure.	88·6	1·2

Ganz besonders auffallend tritt der Zusammenhang zwischen der Stärke der Säuren und der Abspaltung der Wasserstoffionen aus dem sauren Natriumsalz bei den folgenden Säuren hervor:

	$k_2 \times 10^6$	$k_1 \times 10^6$
Fumarsäure	930	18
Maleinsäure	11700	0·39
Mesakonsäure	790	6·8
Zitrakonsäure	3400	0·24

Für eine große Anzahl organischer Basen haben die Untersuchungen von Bredig[1]) die Affinitätskonstanten kennen gelehrt. Von allgemeinen Ergebnissen dieser wertvollen Messungen möge folgendes hervorgehoben werden.

Die Affinitätskonstanten der monosubstituierten Ammoniake weichen nicht wesentlich voneinander ab:

Ammoniak	0·0023
Methylamin	0·050
Äthylamin.	0·056
Propylamin	0·047
Isopropylamin.	0·053
Isobutylamin	0·031
Isoamylamin	0·050

Die zweifach substituierten Ammoniake sind bedeutend stärkere Basen als die einfach substituierten:

Dimethylamin	0·074
Diäthylamin.	0·126
Dipropylamin	0·102
Diisoamylamin	0·096

Die dreifach substituierten Ammoniake sind hingegen etwas schwächere Basen:

Trimethylamin	0·0074
Triäthylamin	0·064
Tripropylamin	0·055
Triisobutylamin. . . .	0·026

Die quaternären Ammoniumbasen sind bereits so starke Basen, daß das Ostwaldsche Gesetz auf sie nicht mehr anwendbar ist.

Isomere Basen des gleichen Substitutionsgrades haben angenähert die gleichen Affinitätskonstanten; es ergibt sich dabei ein deutlicher wenn auch geringer Unterschied zwischen der α- und der β-Stellung der Methylengruppe:

Isopropylamin	0·053	Äthylamin	0·056
Propylamin	0·047		
Sekund. Butylamin . . .	0·044	Propylamin . . .	0·047
Isobutylamin	0·031		

Für metamere Basen ergibt sich ausnahmslos der Unterschied, daß die bisubstituierten Ammoniake stärkere Basen sind als die ihnen metameren monosubstituierten Ammoniake.

Bei der Untersuchung der Diamine ergab sich, daß die Affinitätskonstante derselben mit der Entfernung der beiden Amidogruppen voneinander steigt:

Hydrazin	0·00027
Äthylendiamin	0·0085
Trimethylendiamin . . .	0·035
Tetramethylendiamin . .	0·051
Pentamethylendiamin . .	0·073

Es ist nicht überflüssig hervorzuheben, daß die von Ostwald und seinen Schülern gefundenen Affinitätskonstanten nur für die in Wasser gelösten Säuren und Basen Gültigkeit haben. Die Ergebnisse aller Untersuchungen über Affinitäts-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 13, 289 (1894).

konstanten stimmen darin überein, daß die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels einen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf eines Prozesses ausüben kann. Es darf daher nicht wundernehmen, daß, wenn man die in einem anderen Lösungsmittel, etwa verdünntem Alkohol, aufgelösten Säuren auf ihre Affinitätskonstanten untersucht, sich wesentlich andere Werte ergeben, ja daß auch die Reihenfolge der nach der Größe ihrer Affinitätskonstanten geordneten Säuren eine andere wird. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation läßt ein derartiges Ergebnis voraussehen, da der Dissoziationszustand der Säuren durch Alkoholzusatz zu der Lösung verändert, und zwar in einem für die verschiedenen Säuren verschiedenen Maße verändert wird.

Es gibt nun schließlich eine Reihe schwach dissoziierter Elektrolyte, die eine Zwitterstellung einnehmen, insofern sie starken Säuren gegenüber die Rolle einer Base, starken Basen gegenüber jedoch die Rolle einer Säure übernehmen. Man nennt derartige Elektrolyte nach dem Vorschlag von Bredig amphotere Elektrolyte.

Die Amidosäuren z. B. gehören dieser Klasse von Elektrolyten an, denn sie bilden mit einer starken Base wie Natriumhydroxyd Natronsalze, mit einer starken Säure wie Salzsäure hingegen Chlorhydride.

Die Bedingungen für das Gleichgewicht innerhalb der verdünnten Auflösung eines amphoteren Elektrolyten hat Walker[1]) zum Gegenstand einer sehr interessanten Studie gemacht.

In der verdünnten Lösung einer schwachen Säure handelt es sich stets um ein zweifaches Gleichgewicht: das Gleichgewicht zwischen den Wasserstoffionen und den von dem Wasser herrührenden Hydroxylionen gemäß der Gleichung:

$$C_H \, C_{HO} = K$$

sowie um das Gleichgewicht zwischen den Wasserstoffionen und den Anionen der Säure gemäß der Gleichung

$$C_H \, C_a = K_a \, C_s$$

wenn C_s die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln, C_a die der Anionen bezeichnet. Da nun die Konzentration der Wasserstoffionen gleich der Summe der Konzentrationen der beiden Anionen sein muß:

$$C_H = C_{OH} + C_a$$

so erhalten wir durch Summation der beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$C_H \, (C_a + C_{OH}) = C^2_H = K + K_a \, C_s$$

Ein amphoterer Elektrolyt wie die Amidobenzoësäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

hat nun, wie bemerkt, sowohl den Charakter einer Säure als den einer Base, d. h. er spaltet sowohl Wasserstoffionen als Hydroxylionen ab, und außerdem entsteht durch Neutralisation ein Salz

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_3 \\ | \quad\quad / \\ COO \end{array}$$

Die Ionen, die ein amphoterer Elektrolyt H — X — OH abspaltet, sind demnach:

als Base: OH und H — X —
als Säure: H und OH — X —

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **49**, 82 (1904).

Es müssen daher die folgenden Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$C_H \, C_{OH} = K$$
$$C_H \, C_{OH-X-} = K_1 \, C_{H-X-OH}$$
$$C_{OH} \, C_{H-X-} = K_2 \, C_{H-X-OH}$$

und endlich infolge der Bildung des inneren Salzes:

$$C_{H-X-} \, C_{OH-X-} = K_3 \, C^2_X$$

Multiplizieren wir die zweite und die dritte Gleichung miteinander und setzen wir für die Produkte der Ionenkonzentrationen die aus der ersten und der vierten Gleichung erfließenden Werte ein, so ergibt sich:

$$K_3 \, K \, C^2_X = K_1 \, K_2 \, C^2_{H-X-OH}$$

Es müssen nun aber die Konzentrationen der hydratisierten und der wasserfreien nicht dissoziierten Säure in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen, wir können daher den beiden Gleichgewichtsbedingungen für die Säure die Form geben: $C_H \, C_{OH-X-} = k_1 \, C_s$, beziehungsweise $C_{OH} \, C_{H-X-} = k_2 \, C_s$ wenn C_s die Gesamtkonzentration der nicht dissoziierten Säure bezeichnet. Setzen wir die Werte

$$C_H = \frac{K}{C_{OH}}, \text{ beziehungsweise } C_{OH} = \frac{K}{C_H}$$

in diese beiden Gleichgewichtsbedingungen ein, so ergibt sich:

$$C_{H-X-} = \frac{k_2}{K} \, C_s \, C_H$$

$$C_{OH-X} = \frac{k_1}{K} \, C_s \, C_{OH}$$

Es ist aber: $C_H + C_{H-X} = C_{OH} + C_{OH-X-}$

wir erhalten also:

$$C^2_H = \frac{K + k_1 \, C_s}{1 + \frac{k_2}{K} \, C_s} \text{ oder } C_H = \sqrt{\frac{K + k_1 \, C_s}{1 + \frac{k_2}{K} \, C_s}}$$

da ferner

$$C_{HO} = \frac{K}{C_H}; \quad C_{H-X-} = \frac{k_2}{K} \, C_s \, C_H; \quad C_{OH-X-} = \frac{k_1}{K} \, C_s \, C_{OH}$$

ist, so kann man die Konzentrationen sämtlicher Ionenarten berechnen, wenn die betreffenden Dissoziationskonstanten sowie die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln der Säure bekannt sind.

Aus diesen Gleichungen läßt sich nun eine ganze Reihe interessanter Schlüsse ziehen.

Zunächst leuchtet es ein, daß das Leitvermögen kein Maß für die Azidität der amphoteren Elektrolyte abgeben kann, denn außer den Wasserstoffionen befinden sich in der Lösung noch die Ionen H — X —, deren Konzentration unter Umständen größer sein kann als die der Wasserstoffionen.

Einen tiefgreifenden Unterschied zwischen den amphoteren Elektrolyten und den gewöhnlichen Elektrolyten legt ferner die folgende Betrachtung bloß. Angenommen, es sei

$$k_1 = k_2$$

dann wird

$$C_H = \sqrt{K}$$

es muß dann also:

$$C_H = C_{OH} = \sqrt{K}$$

sein, und zwar müssen diese beiden Konzentrationen denselben Wert haben wie in reinem Wasser. Die Lösung des amphoteren Elektrolyten ist dann vollkommen neutral, unterscheidet sich aber von der Lösung eines neutralen Salzes in wichtigen Beziehungen.

Aus

$$k_1 = k_2 \text{ sowie } C_H = C_{OH}$$

folgt dann auch:

$$C_{H-X-} = C_{OH-X-}$$

und zwar sind beide C_s, d. h. der Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln proportional. Da also für alle Konzentrationen der in Ionen gespaltene Anteil der gelösten Molekeln derselbe Bruchteil des nicht dissoziierten Anteiles ist, so muß das molekulare Leitvermögen von der Verdünnung unabhängig sein.

Für eine schwache Säure fanden wir die Beziehung:

$$C^2_H = K + k_1 C_s$$

Der für amphotere Elektrolyte gefundene Ausdruck wird mit diesem identisch, wenn $k_2 = 0$ ist, wenn also die basischen Eigenschaften des amphoteren Elektrolyten ganz in den Hintergrund treten. Haben hingegen die beiden Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 sowie die Konzentration C_s der nicht dissoziierten Molekeln endliche Werte, so kann das einfache Ostwaldsche Gesetz nicht gelten. Letzteres ist nur möglich, wenn

$$\frac{k_2}{K} C_s$$

gegen 1 verschwindet, wenn also C_{H-X-} sehr klein ist. Daraus erklärt es sich, weshalb sowohl Ostwald als auch Winkelblech[1]) gelegentlich ihrer Messungen über die amphoteren Elektrolyte keine Dissoziationskonstanten berechnen konnten. Für die Amidobenzoesäure z. B. haben die Messungen sowohl von Ostwald als die von Winkelblech mit steigender Verdünnung ansteigende Konstanten ergeben:

v	$k \times 10^5$	
	Ostwald	Winkelblech
64	0·66	0·65
128	0·74	0·74
256	0·84	0·84
512	0·92	0·91
1024	0·96	0·97

Winkelblech hat versucht, mit Hilfe von Messungen über die hydrolytische Spaltung sowohl der Natronsalze als der Chlorhydride amphoterer Elektrolyte die Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 zu ermitteln. Als Mittel zur Bestimmung des Ausmaßes der Hydrolyse kann man sowohl die von Bredig verbesserte und oben auseinandergesetzte Methode der Leitfähigkeitsbestimmung, als auch dynamische Methoden, wie z. B. die Esterverseifung anwenden. Die von Winkelblech ermittelten Dissoziationskonstanten sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt, und zwar bedeutet k_1 wieder die Dissoziationskonstante, die der betreffenden Substanz als Säure eigentümlich ist, k_2 hingegen die ihr als Basis zukommende Dissoziationskonstante:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **36**, 546 (1901).

	k_1	k_2
Asparaginsäure	$6 \cdot 9 \times 10^{-5}$	$1 \cdot 3 \times 10^{-12}$
m-Amidobenzoesäure	$9 \cdot 6$ „ 10^{-6}	$1 \cdot 9$ „ 10^{-11}
p- „	$9 \cdot 3$ „ „	$3 \cdot 6$ „ 10^{-12}
o- „	$8 \cdot 2$ „ „	$2 \cdot 0$ „ „
Alanin	$9 \cdot 0$ „ 10^{-10}	$3 \cdot 8$ „ „
Glykokoll	$3 \cdot 4$ „ „	$2 \cdot 9$ „ „
Leuzin	$3 \cdot 1$ „ „	$2 \cdot 7$ „ „
Sarkosin	$1 \cdot 3$ „ „	$1 \cdot 8$ „ „

Auf einige chemisch sehr merkwürdige Resultate der Untersuchung von Winkelblech kann hier nur hingewiesen werden.

Theorie von Nernst und Jahn für die gleichzeitige Löslichkeit zweier Elektrolyte.

Wir haben schon bei einer früheren Gelegenheit gesehen, daß für einen Nichtelektrolyten die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der festen Substanz und ihrer gesättigten Lösung durch die Formel gegeben ist:

$$\lg C = \frac{\varphi - \varphi'}{R}$$

in der C die Konzentration der gelösten Substanz bezeichnet, φ sich auf eine Molekel der gelösten, φ' auf eine Molekel der festen Substanz bezieht. Diese Formel und alle aus ihr zu ziehenden Schlüsse können natürlich nur für schwerlösliche Substanzen gelten, deren gesättigte Lösung noch verdünnt genug ist, um die Planckschen Formeln auf sie anwenden zu können.

Der Bodenkörper, der mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht, sei nun eine Mischung von zwei schwerlöslichen Nichtelektrolyten, dann muß für jeden derselben die Gleichgewichtsbedingung bestehen:

$$\lg C' = \frac{\varphi - \varphi'}{R}$$

$$\lg C_1' = \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{R}$$

Hier bezeichnet C' die Konzentration des ersten Nichtelektrolyten in der gemischten Lösung, C_1 die Konzentration des zweiten Nichtelektrolyten in der gemischten Lösung. Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist nach dem obigen unmittelbar verständlich. Wir haben also für unseren ersten Nichtelektrolyten die beiden Bedingungen:

$$\lg C = \frac{\varphi - \varphi'}{R}$$

$$\lg C' = \frac{\varphi - \varphi'}{R}$$

denn alle Instanzen sprechen dafür, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekeln von Nichtelektrolyten in verdünnter Lösung als unendlich klein vernachlässigt werden kann. Da die Größen „φ“ nur von dem Druck und der Temperatur abhängen, dagegen von der Konzentration der gelösten Molekeln vollkommen unabhängig sind, so müssen, gleichen Druck und gleiche Temperatur vorausgesetzt, die beiden rechten Seiten der vorstehenden Gleichungen einander gleich sein, so daß wir erhalten

$$\lg C = \lg C'$$

also auch

$$C = C'$$

Nun ist

$$C = \frac{n}{N} \text{ und } C' = \frac{n'}{N}$$

da die Lösungen als verdünnt vorausgesetzt sind. N bezeichnet die Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln. Es ist demnach

$$n = n'$$

d. h. die Löslichkeit des betreffenden Nichtelektrolyten ist in der gesättigten Auflösung des zweiten schwer löslichen Nichtelektrolyten dieselbe wie in reinem Wasser: die beiden schwer löslichen Nichtelektrolyte beeinflussen sich wechselseitig in ihrer Löslichkeit gar nicht.

Dasselbe gilt natürlich für die gesättigte Auflösung eines Nichtelektrolyten in der verdünnten, wenn auch nicht gesättigten Auflösung eines zweiten Nichtelektrolyten.

Das haben die Messungen von Roth[1]) und L. Braun[2]) über die Löslichkeit von Stickoxydul, Stickstoff und Wasserstoff in verdünnten Auflösungen von Harnstoff und Propionsäure, die man ja mit großer Annäherung als einen Nichtelektrolyt betrachten kann, in der Tat bestätigt: die Löslichkeit der genannten Gase war in den verdünnten Auflösungen der genannten Nichtelektrolyte genau so groß wie in reinem Wasser.

Ist die als Lösungsmittel benützte Auflösung des zweiten Nichtelektrolyten zu konzentriert, um die Wechselwirkung zwischen den elektrisch neutralen Massenteilchen innerhalb der Lösung vernachlässigen zu können, so hat nach der von Jahn[3]) erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen die für das Gleichgewicht charakteristische Funktion Φ für die gemischte Auflösung der beiden Nichtelektrolyte die Form:

$$\Phi = n(\varphi - R \lg C) + n_1(\varphi_1 - R \lg C_1') + n_2(\varphi_2 - R \lg C_2) + \frac{n_1 n_2}{n} \varphi_{12}$$

Hier bezieht sich der Index 1 auf den zur gesättigten Lösung aufzulösenden Nichtelektrolyten, der Index 2 auf den in dem Lösungsmittel vorhandenen Nichtelektrolyten. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und der gesättigten Lösung wird daher:

$$\varphi_1 - \varphi' = R \lg C_1' - \frac{n_2}{n} \varphi_{12}$$

wenn φ_{12} eine Funktion des Druckes und der Temperatur bezeichnet, die von der Wechselwirkung der beiden verschiedenen in der Lösung vorhandenen Nichtelektrolyte abhängt.

Für die rein wässerige Lösung des fraglichen Nichtelektrolyten muß bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Bedingung erfüllt sein:

$$\varphi_1 - \varphi' = R \lg C_1$$

Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen von einander erhalten wir:

$$R \lg \frac{C_1'}{C_1} = \frac{n_2}{n} \varphi_{12}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **24**, 114 (1897).
[2]) Ibid. **33**, 721 (1900).
[3]) Ibid. **41**, 257 (1902).

oder solange der Bruch $\frac{C_1'}{C_1}$ von 1 nicht sehr verschieden ist:

$$\frac{C_1' - C_1}{C_1} = \frac{n_2}{n}\frac{\varphi_{12}}{R} = A\frac{n_2}{n}$$

denn

$$\frac{\varphi_{12}}{R} = A$$

ist eine Konstante, solange sich der Druck und die Temperatur nicht ändern. Nach dieser Formel müßte dann der erste Nichtelektrolyt eine Veränderung seiner Löslichkeit erleiden, und zwar müßte die relative Löslichkeitsveränderung der Konzentration des in dem Lösungsmittel vorhandenen zweiten Nichtelektrolyten direkt proportional sein.

Benützt man als Lösungsmittel die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten, die in „n" Molen Wasser „n_0" nicht dissoziierte Molekeln, „n_k" Kationen und ebensoviele Anionen enthält, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi_1 - \varphi' = R \lg C'_1 - \frac{2\,n_0}{n}\varphi_{01} - \frac{2\,n_k}{n}(\varphi_{11} + \varphi_{21})$$

φ_{01} hängt ab von der Wechselwirkung der nicht dissoziierten Molekeln des Elektrolyten und der gelösten Molekeln des Nichtelektrolyten, φ_{11} beziehungsweise φ_{21} von der Wechselwirkung zwischen den Kationen, beziehungsweise den Anionen des Elektrolyten und den gelösten Molekeln des Nichtelektrolyten. φ_{01} ist sehr klein und daher zu vernachlässigen, solange es sich um verdünnte Auflösungen handelt.

Für die gesättigte Lösung des fraglichen Nichtelektrolyten in reinem Wasser muß wieder die Bedingung

$$\varphi_1 - \varphi' = R \lg C_1$$

erfüllt sein. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander erhalten wir:

$$\lg\frac{C_1'}{C_1} = \frac{2}{R}[c_k(\varphi_{11} + \varphi_{21})]$$

oder da

$$\frac{2(\varphi_{11} + \varphi_{21})}{R} = A$$

eine Konstante ist, solange der Druck und die Temperatur konstant bleiben:

$$\lg\frac{C_1'}{C_1} = \frac{C_1' - C_1}{C_1} = A c_k = A\gamma c$$

wenn γ den Dissoziationsgrad, c die Gesamtkonzentration des binären Elektrolyten in der als Lösungsmittel benützten Lösung bezeichnet. γ wird, solange es sich um die verdünnte Auflösung eines stark dissoziierten Elektrolyten handelt, mit der Konzentration nur wenig variieren. Es müßte also nach der Theorie von Jahn die relative Löslichkeitsbeeinflussung eines schwer löslichen Nichtelektrolyten durch einen binären Elektrolyten der Konzentration des letzteren in der als Lösungsmittel benützten Lösung in erster Annäherung proportional sein. Diese Beziehung haben Euler[1]) und Rothmund[2]) in der Tat angenähert bestätigt gefunden.

Viel mannigfaltiger gestalten sich die Verhältnisse für die Elektrolyte.

Wir fanden früher für die Gleichgewichtsbedingung für einen in gesättigter Lösung befindlichen binären Elektrolyten und den Bodenkörper:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **31**, 360 (1899).

[2]) Ibid. **33**, 401 (1900).

$$-\varphi' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = 0$$

wenn sich der Index o wieder auf die nicht dissoziierten Molekeln bezieht. Es ist aber, wenn wir die Wechselwirkung zwischen den nicht dissoziierten Molekeln wieder als unendlich klein vernachlässigen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R \lg C_0 + \frac{2 n_1}{n} (\varphi_{01} + \varphi_{02})$$

Für die Konzentration der gesättigten Lösung muß daher die Gleichung bestehen:

$$R \lg C_0 = \varphi_0 - \varphi' + \frac{2 n_1}{n} (\varphi_{01} + \varphi_{02})$$

$\varphi_{01} + \varphi_{02}$ hängt von der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln des in gesättigter Lösung befindlichen binären Elektrolyten ab.

Benützen wir als Lösungsmittel die Auflösung eines Nichtelektrolyten, welche N Mole enthalten möge, so bleibt die Gleichgewichtsbedingung dieselbe bis auf ein Zusatzglied, das von der Wechselwirkung der nicht dissoziierten Molekeln unseres Elektrolyten und der Molekeln des in dem Lösungsmittel enthaltenen Nichtelektrolyten abhängt. Wir erhalten daher:

$$R \lg C_0' = \varphi_0 - \varphi' + \frac{2 n_1'}{n} (\varphi_{01} + \varphi_{02}) + \frac{2 N}{n} \varphi_{0N}$$

und durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen

$$R \lg \frac{C_0'}{C_0} = 2 (\varphi_{01} + \varphi_{02}) (C_1' - C_1) + \frac{2 N}{n} \varphi_{0N}$$

Für schwach dissoziierte Elektrolyte ist erfahrungsgemäß:

$$\varphi_{01} + \varphi_{02} = 0$$

da sonst das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für dieselben nicht zutreffen könnte, wir erhalten demnach:

$$R \lg \frac{C_0'}{C_0} = \frac{2 N}{n} \varphi_{0N} \text{ oder } C_0' = C_0 \, e^{\alpha \frac{N}{n}}$$

wenn wir die nur von der Temperatur und dem Druck abhängige Größe:

$$\frac{2 \varphi_{0N}}{R} = \alpha$$

setzen.

Das Gleichgewicht zwischen den freien Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln ist für einen schwach dissoziierten Elektrolyten normiert durch die Gleichung:

$$R \lg \frac{C_1^2}{C_0} = \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0$$

solange es sich um die verdünnte rein wässerige Lösung des Elektrolyten handelt.

Nach Zusatz eines Nichtelektrolyten zu dem Lösungsmittel verfallen jedoch sowohl die Ionen als die nicht dissoziierten Molekeln des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden binären Elektrolyten der Wechselwirkung mit den Molekeln des Zusatzkörpers. Die Gleichung für die Dissoziationsisotherme wird daher:

$$R \lg \frac{C_1'^2}{C_0'} = \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0 + \frac{2 N}{n} (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}) - \frac{2 N}{n} \varphi_{0N}$$

Ziehen wir diese beiden Gleichungen voneinander ab, so erhalten wir:

$$R \lg \frac{C_1'^2}{C_0'} \frac{C_0}{C_1^2} = \frac{2N}{n} (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}) - \frac{2N}{n} \varphi_{0N}$$

und wenn man hierin den Wert für $R \lg \frac{C_0}{C_0'}$, den wir oben abgeleitet haben, substituiert, so kommt:

$$2 R \lg \frac{C_1'}{C_1} = \frac{2N}{n} (\varphi_{1N} + \varphi_{2N})$$

oder

$$C_1' = C_1 e^{\beta \frac{N}{n}}$$

wenn wir

$$\frac{\varphi_{1N} + \varphi_{2N}}{R} = \beta$$

setzen. Die gesamte Löslichkeit des fraglichen Elektrolyten ist nun gleich der Summe $C_0' + C_1'$, wir erhalten daher

$$C' = C_0 e^{\alpha \frac{N}{n}} + C_1 e^{\beta \frac{N}{n}}$$

wo C_0 und C_1 die Konzentrationen der nicht dissoziierten Molekeln, beziehlich der Ionen in der gesättigten rein wässerigen Lösung bezeichnen. α und β sind zwei von der Temperatur und dem Druck sowie der chemischen Zusammensetzung des Zusatzkörpers abhängige Größen, die von den Konzentrationen vollkommen unabhängig sind.

Diese aus Jahn's erweiterter Theorie der Lösungen erfließende Formel ist durch die Untersuchungen von Hoffmann[1]) und Langbeck[2]) sowie Gaedicke[3]) bestätigt worden. Es hat sich dabei für Benzoësäure und Salizylsäure ergeben, daß durch Nichtelektrolyte wie Dextrose, Rohrzucker und verschiedene Alkohole im wesentlichen die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln erhöht wird, so daß die Löslichkeit in dem gemischten Lösungsmittel durch die einfachere Formel:

$$C' = C_0 e^{\alpha \frac{N}{n}} + C_1$$

gegeben wird. Für die Alkohole hat sich dabei das interessante Resultat ergeben, daß die Löslichkeit der nicht dissoziierten Molekeln in umso höherem Maße erhöht wird, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des als Zusatzköper benützten Alkoholes ist. Es involviert dieser Befund eine Bestätigung der oben besprochenen Regel von Nernst (p. 185). Denn da in der gesättigten Lösung die Konzentration der Ionen dieselbe bleibt, so muß mit der Erhöhung der Löslichkeit der nicht dissoziierten Molekeln eine Erniedrigung des Dissoziationsgrades Hand in Hand gehen, und zwar muß, ganz wie die Regel von Nernst es verlangt, der Dissoziationsgrad umso stärker zurückgedrängt werden, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des als Zusatzkörper benützten Alkoholes ist.

Benützt man als Lösungsmittel die verdünnte Auflösung eines Elektrolyten, der mit dem auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten kein Ion gemeinschaftlich hat und auf denselben nicht chemisch einwirkt, so werden die Verhältnisse, selbst wenn der auf seine Löslichkeit zu untersuchende Elektrolyt schwach dissoziiert ist, also dem Ostwaldschen Gesetz gehorcht, ziemlich verwickelt, da man die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den nicht dissoziierten Molekeln der beiden Elektrolyte zu berücksichtigen hat.

---

[1]) Inaugurationsdissertation Berlin (1903).
[2]) Desgl. Berlin (1904).
[3]) Desgl. Berlin (1905).

Beträgt die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten in der rein wässerigen Lösung C_0, in der gemischten Lösung C_0', sind ferner durch den Zusatzelektrolyten n_k Kationen und ebensoviele Anionen sowie N nicht dissoziierte Molekeln des letzteren der Lösung einverleibt worden, so erhält man auf Grund von Betrachtungen, die den oben angestellten vollkommen analog sind, mit Hilfe der erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen die beiden folgenden Beziehungen:

$$C_0' = C_0 \, e^{\alpha \frac{n_k}{n} + \beta \frac{N}{n}}$$

$$C_1' = C_1 \, e^{\delta \frac{n_k}{n} + \varepsilon \frac{N}{n}}$$

und zwar hängt α, beziehlich β ab von der Wechselwirkung zwischen den Ionen des Zusatzelektrolyten, beziehlich dessen nicht dissoziierten Molekeln und den nicht dissoziierten Molekeln des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten, δ, beziehlich ε hingegen normieren die Wechselwirkung zwischen den Ionen, beziehlich den nicht dissoziierten Molekeln des Zusatzelektrolyten und den Ionen des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten. Durch Summation dieser beiden Gleichungen erhält man die Löslichkeit des fraglichen Elektrolyten. Diese Formel steht, wie Hoffmann und Langbeck gezeigt haben, mit der Erfahrung in befriedigender Übereinstimmung.

Angenommen nun, in der gesättigten rein wässerigen Lösung enthielten n Molekeln Wasser m_0 Molekeln des gelösten Elektrolyten und der Dissoziationsgrad desselben betrage γ_0, in der gemischten Lösung hingegen enthielte dieselbe Wassermenge m Molekeln des Elektrolyten und dessen Dissoziationsgrad sei γ, so ist:

$$C_0 = \frac{(1-\gamma_0)\, m_0}{n}, \qquad C_0' = \frac{(1-\gamma)\, m}{n}, \qquad C_1 = \frac{\gamma_0 \, m_0}{n}$$

$$C_1' = \frac{\gamma \, m}{n}$$

und durch Einsetzen dieser Werte in unsere obigen Gleichungen erhalten wir:

$$(1-\gamma)\, m = (1-\gamma_0)\, m_0 \, e^{\alpha \frac{n_k}{n} + \beta \frac{N}{n}}$$

$$\gamma^2 m^2 = \gamma_0^2 \, m_0^2 \, e^{2\delta \frac{n_k}{n} + 2\varepsilon \frac{N}{n}}$$

Für ideal verdünnte Lösungen, in denen die Wechselwirkung zwischen den gelösten Partikeln unendlich klein ist, also

$$\alpha = \beta = \delta = \varepsilon = 0$$

gesetzt werden kann, gehen diese beiden Gleichungen über in:

$$(1-\gamma)\, m = (1-\gamma_0)\, m_0$$

$$\gamma^2 m^2 = \gamma_0^2 \, m_0^2$$

d. h. in ideal verdünnten Lösungen findet keinerlei Löslichkeitsbeeinflussung statt.

Ganz anders verhält sich nun aber die Sache, wenn der Zusatzelektrolyt ein Ion, sagen wir das Kation, mit dem auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten gemeinschaftlich hat. Sind von dem Zusatzelektrolyten m' Molekeln vorhanden und beträgt der Dissoziationsgrad desselben in der gemischten Lösung γ', so ist

γ_1', d. h. die Konzentration der Kationen $= \frac{m\gamma + m'\gamma'}{n}$, die Konzentration der Anionen hingegen beträgt $\frac{m\gamma}{n}$. Unsere beiden Gleichungen nehmen dann die Gestalt an:

$$(1 - \gamma)\, m = (1 - \gamma_0)\, m_0\, e^{\alpha \frac{nk}{n} + \beta \frac{N}{n}}$$

$$\gamma m\, (\gamma m + \gamma' m') = \gamma_0^2 m_0^2\, e^{\delta \frac{nk}{N} + \varepsilon \frac{N}{n}}$$

oder für ideal verdünnte Lösungen, für die wieder

$$\alpha = \beta = \delta = \varepsilon = o$$

gesetzt werden kann:

$$(1 - \gamma)\, m = (1 - \gamma_0)\, m_0$$

$$\gamma m\, (\gamma m + \gamma' m') = \gamma_0^2 m_0^2$$

Das sind die beiden zuerst von Nernst[1]) aufgestellten Sätze für die Löslichkeitsbeeinflussung, die ein binärer Elektrolyt durch den Zusatz eines anderen Elektrolyten erfährt, der ein Ion mit ihm gemeinschaftlich hat. Gemäß dieser Theorie würden also die nicht dissoziierten Molekeln keinerlei Löslichkeitsbeeinflussung erfahren, die Ionen aber würden in der gemischten Lösung mit geringerer Konzentration vorhanden sein als in der reinen, der Elektrolyt würde also stets eine Löslichkeitserniedrigung erleiden. Beide Sätze sind Grenzgesetze, die nur für sehr verdünnte Lösungen, also auch nur für sehr schwer lösliche Elektrolyte zutreffen können. Der schwache Punkt dieser Theorie ist der erste Satz von der unveränderten Löslichkeit der nicht dissoziierten Molekeln, denn schon recht verdünnte Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte bringen erfahrungsgemäß nicht zu vernachlässigende Löslichkeitsbeeinflussungen der Nichtelektrolyte zustande.

Lösen wir die zweite Gleichung nach „m" auf, so erhalten wir:

$$m = -\frac{m'\gamma'}{2\gamma} + \sqrt{\frac{m'^2}{4}\left(\frac{\gamma'}{\gamma}\right)^2 + m_0^2\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)^2}$$

Wählen wir zur Prüfung der Theorie Elektrolyte gleicher Konstitution, denen wir mit einiger Wahrscheinlichkeit denselben Dissoziationsgrad zuschreiben können, so wird

$$\gamma' = \gamma$$

und:

$$m = -\frac{m'}{2} + \sqrt{\frac{m'^2}{4} + m_0^2\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)^2} = \frac{m_0\,(1 - \gamma_0)}{1 - \gamma}$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich das γ eliminieren, so daß man die Löslichkeit des Elektrolyten in der gemischten Lösung berechnen kann, wenn man seine Löslichkeit und seinen Dissoziationsgrad in reinem Wasser kennt.

Die Nernstschen Sätze sind durch Versuche von Nernst und ganz besonders von Noyes[2]) geprüft und sehr angenähert bestätigt worden.

Noyes fand z. B. bei Zusatz von Oxanilsäure zu gesättigten Lösungen von Bromisozimtsäure, wenn m' und m in Bruchteilen des Normalgehaltes angegeben wurden:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 4, 372 (1889).
[2]) Ibid. 6, 241 (1890); 11, 603 (1892).

m′	m gefunden	m berechnet
0	0·0176	—
0·0272	0·0140	0·0136
0·0524	0·0129	0·0120

Ebenso ergab sich für die Löslichkeit von Silberbromat bei Zusatz von Kaliumbromat oder Silbernitrat:

m′	m		
	$Ag\,NO_3$	$K\,Br\,O_3$	berechnet
0	0·00810	0·00810	—
0·00850	0·00510	0·00519	0·00504
0·0146	0·00216	0·00227	0·00206

und für die Löslichkeit von Thalliumchlorid bei Zusatz von Thalliumnitrat oder Salzsäure:

m′	m		
	$Tl\,NO_3$	$H\,Cl$	berechnet
0	0·0161	0·0161	—
0·0283	0·00830	0·00836	0·00783
0·0560	0·00571	0·00565	0·00508
0·1468	0·00332	0·00316	0·00253

Die Löslichkeitsbeeinflussung verläuft in allen diesen Fällen dem Sinne nach in einer der Theorie vollkommen entsprechenden Weise, während die absoluten Werte der berechneten Löslichkeiten nicht selten bedeutend von den gefundenen Löslichkeiten abweichen. Der Grund dieser Abweichungen liegt einerseits in der nicht mit vollkommener Schärfe erfüllten Voraussetzung von der Gleichheit des Dissoziationsgrades der beiden Elektrolyte sowie in dem Umstande, daß die nur für ideal verdünnte Lösungen gültigen Gesetze für die untersuchten Lösungen nicht genau zutreffen.

Es ist für einen ternären Elektrolyten wie z. B. das Bariumchlorid nicht leicht, a priori zu entscheiden, in welcher Weise er dissoziiert ist, ob in die beiden Ionen Ba Cl und Cl oder in die drei Ionen Ba, Cl, Cl. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche derartige Lösungen zeigen, macht es allerdings wahrscheinlich, daß eine Dissoziation in drei Ionen stattgefunden hat. Die Versuche von Noyes über die Löslichkeit von Thalliumchlorid nach Zusatz von Thalliumnitrat und Salzsäure einerseits, Bariumchlorid andererseits haben eine weitere Instanz zugunsten dieser Anschauung kennen gelehrt. Er fand:

m′	m	
	$Tl\,NO_3 + H\,Cl$	$Ba\,Cl_2$
0	0·0161	0·0161
0·0283	0·00833	0·00857
0·1468	0·00324	0·00323

Das Bariumchlorid wirkt also wie Thalliumnitrat und Salzsäure zusammen, wodurch seine Spaltung in Barium und zwei Chlorionen erwiesen ist.

Die Versuche von Kopp, Karsten, Rüdorff u. a. sind alle mit leicht löslichen Salzen ausgeführt, deren gesättigte Lösungen daher zu konzentriert sind, um die thermodynamische Gleichgewichtsformel auf sie anwenden zu können. Bei unseren bisher sehr lückenhaften Kenntnissen über das Gleichgewicht in konzentrierteren Lösungen ist daher eine Prüfung der Theorie ausgeschlossen. Immerhin aber ist es bemerkenswert, daß nach den Rechnungen von Noyes die Beobachtungen

der früher genannten Forscher der Theorie nicht widersprechen. Auf einige scheinbare Widersprüche kommen wir alsbald zurück.

Die günstigsten Versuchsbedingungen für die Prüfung der beiden Sätze der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung haben ohne Zweifel Noyes und Abbot[1]) bei ihren Versuchen über die Löslichkeit von Thalliumsalzen eingehalten. Es wurden für zwei schwer lösliche Thallosalze die Löslichkeiten in reinem Wasser sowie die Löslichkeiten in den gemischten Lösungen bestimmt. Bezeichnen wir für die beiden Elektrolyte die Löslichkeiten in reinem Wasser, ausgedrückt durch die Anzahl der Grammolekulargewichte im Liter der gesättigten Lösung mit m_0, beziehlich m_0', die Löslichkeiten in der gemischten Lösung mit m, beziehlich m', die bezüglichen Dissoziationsgrade ferner mit γ_0 und γ, beziehlich γ_0' und γ', so ergeben die beiden Sätze der Nernstschen Theorie die vier Gleichungen:

$$m_0 (1 - \gamma_0) = m (1 - \gamma)$$
$$m_0' (1 - \gamma_0') = m' (1 - \gamma')$$

$$m_0^2 \gamma_0^2 = m \gamma (m\gamma + m'\gamma')$$
$$m_0'^2 \gamma_0'^2 = m'\gamma' (m\gamma + m'\gamma')$$

die zur Berechnung der vier Dissoziationsgrade ausreichen, da die Größen „m“ experimentell bestimmbar sind. Noyes und Abbot berechneten die Größe γ_0, beziehlich γ_0'. Aus den obigen Gleichungen ergibt sich, wenn wir:

$$m_0 - m = d; \quad m_0' - m' = d'$$

setzen:

$$\gamma_0 = \frac{1}{m_0} \left[d + \frac{4dd' + d'^2 - d^2}{4d} + \sqrt{dd' + \left(\frac{4dd' + d'^2 - d^2}{4d} \right)^2} \right]$$

Für diese Größe muß sich aus den verschiedenen Kombinationen derselbe Wert berechnen und außerdem hat die Berechnung des auf die reine wässerige Lösung bezüglichen Dissoziationskoeffizienten den Vorteil, daß man die mit Hilfe der Löslichkeitsbeeinflussung erhaltenen Werte mit den aus dem Leitvermögen $\left(\gamma_0 = \frac{\lambda_{m0}}{\lambda \infty}\right)$ abgeleiteten direkt vergleichen kann.

Die bei 39. 75° C mit dem Chlorid, dem Bromat und dem Sulfocyanat des Thallium ausgeführten Versuche ergaben:

Löslichkeit	von Tl Cl	von Tl C N S
In reinem Wasser . . .	0·02523 ± 0·000028	0·02773 ± 0·000053
Neben Tl Br O_3	0·01952 ± 0·000021	0·02210 ± 0·000010

	von Tl Cl	von Tl Br O_3
In reinem Wasser . . .	0·02523 ± 0·000028	0·02216 ± 0·000025
Neben Tl C N S. . . .	0·01807 ± 0·000004	0·01496 ± 0·000018

	von Tl C N S	von Tl Br O_3
In reinem Wasser . . .	0·02773 ± 0·000053	0·02216 ± 0·000025
Neben Tl Cl.	0·02149 ± 0·000044	0·01557 ± 0·000015

Daraus berechnet sich der Dissoziationskoeffizient für die betreffenden Salze in den bei 39·75° C gesättigten wässerigen Lösungen:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **16**, 125 (1895).

$TlCl$:	$100\,\gamma_0 = 86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}7$	aus den Versuchen mit	$TlCNS$
	$86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}4$	„ „ „ „	$TlBrO_3$
$TlCNS$:	$100\,\gamma_0 = 86{\cdot}7 \pm 0{\cdot}4$	„ „ „ „	$TlCl$
	$86{\cdot}6 \pm 0{\cdot}4$	„ „ „ „	$TlBrO_3$
$TlBrO_3$:	$100\,\gamma_0 = 89{\cdot}9 \pm 0{\cdot}4$	„ „ „ „	$TlCl$
	$91{\cdot}1 \pm 0{\cdot}7$	„ „ „ „	$TlCNS$

Die Übereinstimmung der beiden für jedes Salz erhaltenen Werte spricht entschieden für die Richtigkeit der der Berechnung zugrunde liegenden Prinzipien der Nernstschen Theorie. Aber nicht genug an dem; die aus den Löslichkeitsversuchen berechneten Dissoziationskoeffizienten stimmen, wie die Messungen derselben Experimentatoren erwiesen haben, vollkommen mit denen überein, die man aus dem Leitvermögen unter der für so verdünnte Lösungen gewiß zutreffenden Voraussetzung berechnet, daß der Quotient $\frac{\lambda}{\lambda\infty}$ ein Maß für den Dissoziationsgrad repräsentiert. Es ergab sich für dieselbe Temperatur von $39{\cdot}75^0$ C:

Salz	Molekulares Leitvermögen der gesättigten Lösung λ	λ_∞	$100\,\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	γ_0
$TlCl$	168·1	194·1	$86{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$	$86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}3$
$TlBrO_3$	149·7	168·2	$89{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1$	$90{\cdot}2 \pm 0{\cdot}4$
$TlCyS$	154·7	180·6	$85{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$	$86{\cdot}6 \pm 0{\cdot}3$

Auf eine weitere Bestätigung der Nernstschen Theorie für binäre Elektrolyte durch die elektrometrischen Messungen von Goodwin kommen wir in einem anderen Zusammenhange zurück.

Noyes und Woodworth[1]) haben die Nernstsche Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung auch für ternäre Elektrolyte geprüft durch die Bestimmung der Löslichkeit des Bleijodides in Wasser sowohl als in verdünnten Lösungen von Kaliumjodid und Bleinitrat.

Die Konzentrationen der Lösungen wurden durch Messung der Leitfähigkeit ermittelt, was den Vorteil hatte, daß man gleich die Ionenkonzentrationen erhielt. Sämtliche Löslichkeiten beziehen sich auf eine Temperatur von 25^0 C, und zwar wurde bei der Bestimmung derselben sowohl von übersättigten als von untersättigten Lösungen ausgegangen. Die erhaltenen Werte stimmten untereinander vortrefflich überein. So ergab sich z. B. für die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung von Bleijodid in reinem Wasser:

	I	II	III	IV	Mittel
Untersättigt	42·69	42·69	42·77	42·84	42·74
Übersättigt	42·94	42·96	42·97	42·96	42·96

Sie setzten zur Ermittlung der Konzentrationen der Ionen mit Bredig für die Beweglichkeiten derselben bei 25^0 C:

$$K = 75{\cdot}05;\ J = 76{\cdot}54;\ NO_3 = 69{\cdot}20$$

Für Bleinitrat bestimmten sie selber das auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitvermögen zu:

$$\lambda\infty = 141{\cdot}80$$

woraus sich für die Beweglichkeit des Bleiion der Wert:

$$Pb = 72{\cdot}6$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 26, 152 (1898).

bt. Für die auf unendlich verdünnte Lösungen des Bleijodides und des Kalium-des bezüglichen Leitvermögen fanden sie:

$$\lambda\infty = 149{\cdot}14 \text{ für Bleijodid}$$
$$\lambda\infty = 151{\cdot}58 \text{ für Kaliumjodid}$$

s auf äquivalente Mengen bezogen.

Die Konzentration der Ionen erhält man dann einfach durch Division des zifischen Leitvermögens der jeweiligen Lösung durch das auf unendliche Ver-nnung bezügliche äquivalente Leitvermögen. Denn es enthalte die Lösung in der lumeinheit „m" Äquivalente, so ist das äquivalente Leitvermögen $\frac{k}{m}$, wenn k das fundene spezifische Leitvermögen bezeichnet. Demnach gibt der Quotient:

$$\frac{k}{m\,\lambda\infty} = \gamma$$

n Dissoziationsgrad des gelösten Salzes und

$$\frac{k}{\lambda\infty} = m\,\gamma$$

e Konzentration der Ionen in der fraglichen Lösung.

Es muß nun für Bleijodid in der gesättigten rein wässerigen Lösung:

$$C_{Pb}\, C_{J^2} = \text{const.}$$

in, wenn C_{Pb} die Konzentration der Bleiionen, C_J die der Jodionen bezeichnet. ezeichnen wir ferner mit m_0 die Löslichkeit des Bleijodides in reinem Wasser, mit den Dissoziationsgrad desselben in der gesättigten wässerigen Lösung, mit m die islichkeit des Bleijodides in einer Lösung von Kaliumjodid oder Bleinitrat, deren onzentration gleich n sei, und bezeichnet endlich γ den Dissoziationsgrad des Blei-dides in der gemischten Lösung, γ_1 den Dissoziationsgrad des jeweilig beigemischten lzes, so ist nach der Nernstschen Theorie bei Gegenwart von Bleinitrat:

$$(m\,\gamma + n\gamma_1)\, m^2\,\gamma^2 = m_0^3\,\gamma_0^3$$

nd bei Gegenwart von Kaliumjodid:

$$m\,\gamma\,(m\,\gamma + n\,\gamma_1)^2 = m_0^3\,\gamma_0^3$$

Diese beiden Formeln haben sich nun in der Tat mit großer Annäherung be-währt, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

K J-Ionen	Pb J_2-Ionen gefunden	Pb J_2-Ionen berechnet
0	0·002873	—
0·001969	0·001770	0·001731
0·002982	0·001351	0·001296

Pb $(NO_3)_2$-Ionen	Pb J_2-Ionen gefunden	Pb J_2-Ionen berechnet
0	0·002873	—
0·001872	0·002358	0·002366
0·002837	0·002155	0·002175

Die Nernstsche Theorie hat sich also auch in diesem Falle als den Tatsachen entsprechend erwiesen.

Es ist nun aber eine Reihe von Elektrolyten bekannt, die ein gemeinschaft-liches Ion enthalten, die also der Theorie nach eine gegenseitige Erniedrigung der

Löslichkeit bedingen sollten, welche aber im Gegenteil eine Erhöhung derselben hervorrufen. So beträgt z. B. die Löslichkeit des Kaliumnitrates und des Bleinitrates in reinem Wasser bei 20° C: 3·08, beziehlich 3·37

Äquivalente, während für das Gemisch der Salze die Löslichkeit gleich

6·04, beziehlich 5·76

Äquivalente ist. Ähnliches gilt für Kaliumnitrat und Strontiumnitrat, Sublimat und Kochsalz oder Salzsäure u. dgl. m.

Noyes und Leblanc[1]) haben diese Anomalien näher untersucht, und zwar legten sie sich in erster Linie die Frage vor, ob die Erhöhung der Löslichkeit nicht die Folge der Bildung von Doppelsalzen sei.

Die Verhältnisse gestalten sich besonders auffallend für Gemische von Sublimat und Salzsäure. Da das geringe Leitvermögen des Sublimates es wahrscheinlich macht, daß dasselbe nur in ganz untergeordnetem Maße dissoziiert ist, ein Schluß, der auch durch die Gefrierpunkte seiner Lösungen nahegelegt wird, so sollte seine Löslichkeit durch Salzsäure nicht wesentlich beeinflußt werden, falls nicht komplexe Verbindungen entstehen. Nun sind derartige Verbindungen von Boullay, Ditte und Neumann in der Tat dargestellt worden. Der letztere schreibt den von ihm bei — 12° C erhaltenen Kristallen die Zusammensetzung

$$HgCl_2 + 2\,HCl$$

zu. Zur Entscheidung der Frage, ob man derartige komplexe Verbindungen auch in verdünnteren Lösungen annehmen kann, bedienten sich Noyes und Leblanc der Gefrierpunktsbestimmungen. Sie fanden:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkt	Differenz
$\frac{1}{1}$ norm. HCl	— 3·965°	
„ „ „ $+\frac{1}{8}$ $HgCl_2$	— 3·785°	+ 0·180
„ „ „ $+\frac{2}{8}$ „	— 3·560°	+ 0·225
„ „ „ $+\frac{3}{8}$ „	— 3·435°	+ 0·125
„ „ „ $+\frac{4}{8}$ „	— 3·350°	+ 0·085
„ „ „ $+\frac{5}{8}$ „	— 3·380°	— 0·030
„ „ „ $+\frac{6}{8}$ „	— 3·395°	— 0·015

Es ist auffallend, daß der Zusatz von Sublimat statt einer Erniedrigung des Gefrierpunktes, wie man erwarten sollte, eine Erhöhung desselben hervorruft, und zwar zeigte sich dieselbe Erscheinung auch bei der Anwendung verdünnterer Salzsäure. Diese Gefrierpunktserhöhung hält bei allen Konzentrationen an, bis sich auf eine Molekel Salzsäure eine halbe Molekel Sublimat in der Lösung befindet, um dann der normalen Gefrierpunktserniedrigung Platz zu machen. Man könnte nun vielleicht meinen, der Grund für die Erhöhung des Gefrierpunktes wäre in dem Umstande zu suchen, daß der Dissoziationsgrad der Salzsäure infolge des Zusatzes von Sublimat zurückgegangen sei. Das Leitvermögen der Salzsäure sinkt in der Tat, sowie man Sublimat hinzufügt, allein das könnte auch ebenso gut durch die geringere Beweglichkeit des komplexen Anion $HgCl_4$ herbeigeführt werden. Um diese Frage zu entscheiden, bestimmten die beiden genannten Forscher die Affinitätskonstante der Chlorquecksilbersäure: war dieselbe gleich der der Salzsäure, so mußten die beiden Säuren in der Volumeinheit ihrer Lösung gleich viele Wasserstoffionen enthalten, sich mithin im gleichen Dissoziationszustande befinden. Versuche über die Ge-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 6, 385 (1890).

schwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Methylazetates durch die beiden Säuren ergaben die Affinitätskonstanten:

24·2 für Salzsäure,
24·3 für Chlorquecksilbersäure,

d. h. gleiche Werte. Daraus folgt, daß die Erhöhung des Gefrierpunktes sowie die Erniedrigung des Leitvermögens auf die Bildung komplexer Molekeln zurückzuführen ist, so daß auch die anormale Löslichkeit des Sublimates in Salzsäure ihre ungezwungene Erklärung findet.

Angesichts der Bestätigungen der Nernstschen Theorie können wir nun immer mit einiger Gewißheit behaupten, daß, wenn zwei Salze mit gemeinschaftlichem Ion statt geringerer Löslichkeit, wie es die Theorie verlangt, eine erhöhte Löslichkeit in der gemischten Lösung aufweisen, ein komplexes Salz in der gemischten Lösung entstanden ist. Diese Erhöhung der Löslichkeit tritt z. B., wie Dittrich[1]) gefunden hat, in den gemischten Lösungen von Uranyl- und Natriumsalzen mit gemeinschaftlichem Anion ein. Es hat sich denn auch in der Tat durch qualitative Überführungsversuche der Nachweis für die Existenz eines komplexen Salzes in der gemischten Lösung erbringen lassen: das Uranyl wandert nicht zur Kathode, sondern zur Anode.

Auf eine interessante Anwendung der Nernstschen Theorie sei zum Schluß dieser Betrachtungen noch hingewiesen.

Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure läßt sich durch Messen der Leitfähigkeit nicht ermitteln, da die Säure an den Elektroden zu schnell zersetzt wird.

Sand[2]) hat daher auf den Vorschlag von Nernst diese Größe auf einem Umwege ermittelt, der wahrscheinlich auch für andere leicht zersetzliche Säuren gangbar sein wird.

Für sehr verdünnte Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die mit der Kohlensäure kein Ion gemeinschaftlich haben, muß die Konzentration der nicht dissoziierten Kohlensäure nach der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung in der gesättigten Lösung dieselbe sein wie in reinem Wasser. Letztere beträgt, da man die Dissoziation der Kohlensäure vernachlässigen kann, nach Bunsen bei 17° C und 73·9 *cm* Druck

0·041 Mole pro Liter.

Leitet man nun Kohlensäure bis zur Sättigung in eine Lösung, die aus äquivalenten Mengen von Natronhydrat und unterchloriger Säure hergestellt ist, so wird dieselbe wegen der hydrolytischen Zersetzung des Natriumhypochlorites mehr Kohlensäure aufnehmen. Dieses Plus ist als Konzentration der Anionen des Natriumbikarbonates (HCO_3) in Rechnung zu setzen. Da ferner für jedes entstandene Mol von Natriumbikarbonat ein Mol unterchloriger Säure abgeschieden wird, so haben wir

$$C_{HCO_3} = C_{HClO}$$

denn der Dissoziationsgrad der schwachen unterchlorigen Säure wird in einer Lösung ihres Natriumsalzes praktisch gleich Null sein.

Endlich muß die Konzentration der Hypochloritionen (ClO) gleich der der Natriumionen vermindert um die der Bikarbonationen sein. Aus diesen Daten läßt sich dann auf folgende Weise die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure berechnen.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **29**, 449 (1899).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **48**, 610 (1904).

Gesetzt, es seien c Mole Natronhydrat und unterchlorige Säure miteinander gemischt worden und diese Lösung nehme a Mole Kohlensäure bis zur Sättigung auf. Dann ist:

$$a - 0{\cdot}041 = C_{HCO_3} = C_{HClO}$$

und

$$c - a + 0{\cdot}041 = C_{ClO}$$

Nun ist nach Walker:

$$\frac{C_H\,C_{HCO_3}}{C_{H_2CO_3}} = 3{\cdot}04 \times 10^{-7}$$

also in unserem Falle

$$\frac{C_H\,(a - 0{\cdot}041)}{0{\cdot}041} = 3{\cdot}04 \times 10^{-7}$$

oder:

$$C_H = 3{\cdot}04\,\frac{0{\cdot}041}{a - 0{\cdot}041} \times 10^{-7}$$

Demnach erhalten wir für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure:

$$k = \frac{C_H\,C_{ClO}}{C_{HClO}} = 3{\cdot}04\,\frac{0{\cdot}041\,(c - a + 0{\cdot}041)}{(a - 0{\cdot}041)^2} \times 10^{-7}$$

Sand hat eine Reihe derartiger Versuche mit verschieden konzentrierten Lösungen von Natriumhypochlorit ausgeführt und im Mittel von sieben befriedigend untereinander übereinstimmenden Versuchen

$$k = 3{\cdot}7 \times 10^{-8}$$

gefunden.

Fraktionierte Fällung der Säuren.

Das für die Laboratoriumspraxis so überaus wichtige Problem der fraktionierten Fällung der Säuren läßt sich mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes sowie der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung für schwach dissoziierte einbasische Säuren vollständig lösen.

Nehmen wir an, es seien S Molekeln der Säure als Natriumsalz in der Lösung enthalten, und zwar möge das Salz als vollkommen in seine Ionen zerspalten betrachtet werden. Bringt man in die Lösung Wasserstoffionen, etwa durch Zusatz einer vollkommen dissoziierten starken Säure wie Salzsäure, so wird das Natriumsalz der schwächeren Säure zum Teil zersetzt. Ein Teil der dadurch frei werdenden Säure bleibt in Lösung, ein anderer Teil scheidet sich aus. Die Anzahl der nicht dissoziierten Molekeln der schwächeren Säure in der gemischten Lösung betrage ℓ, die Anzahl der Anionen a, die der Kationen h. Enthält die Lösung n Molekeln Wasser, so ist die Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles der schwächeren Säure:

$$\frac{\ell}{n} = \frac{\mathfrak{z}\,\ell}{v}$$

wo $\mathfrak{z}$ einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet, denn wir können wieder die Anzahl der vorhandenen Wassermolekeln dem Volum v der Lösung proportional setzen. Ähnliche Ausdrücke erhalten wir für die Konzentrationen der Anionen und der Kationen, so daß die Gleichgewichtsbedingung für den in der Lösung verbliebenen Anteil der schwächeren Säure wird:

$$\frac{a}{v}\,\frac{h}{v} = k\,\frac{\ell}{v} \quad \text{oder} \quad a \,.\, h = k \,.\, \ell \,.\, v$$

wo k die Ostwaldsche Dissoziationskonstante der betreffenden Säure bezeichnet.

Dasselbe Volum v einer rein wässerigen gesättigten Lösung der betreffenden Säure enthalte: h' Kationen, also auch ebenso viele Anionen und ℓ' nicht dissoziierte Molekeln. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann:

$$h'^2 = k\, v\, \ell' = C$$

Der Gesamtgehalt der Lösung an Säure, also die Summe $h' + \ell'$, läßt sich durch eine Titration ermitteln, so daß man bei bekanntem k und v, h' und ℓ' berechnen, also auch die Konstante C ermitteln kann.

Es seien nun von den ursprünglich in der Lösung vorhandenen S Anionen der Säure ℓ in die nicht dissoziierten Säuremolekeln eingetreten, n hingegen mit der ausgeschiedenen Säure aus der Lösung entfernt, so sind noch:

$$S - \ell - n = a$$

Anionen in der Lösung vorhanden. Hat man durch den Zusatz der starken Säure der Lösung H Wasserstoffionen einverleibt, so sind nach hergestelltem Gleichgewicht auch nur noch

$$H - \ell - n = h$$

Wasserstoffionen vorhanden. Demnach erhält unsere Gleichgewichtsbedingung die Form:

$$(S - \ell - n)\,(H - \ell - n) = k\, v\, \ell = C\,\frac{\ell}{\ell'}$$

Nun muß aber der nicht dissoziierte Anteil der Säure nach der soeben betrachteten Theorie von Nernst in der reinen wässerigen Lösung dieselbe Konzentration haben wie in der gemischten Lösung, d. h. es muß $\ell = \ell'$ sein, so daß wir erhalten:

$$(S - \ell' - n)\,(H - \ell' - n) = C.$$

Durch Auflösung dieser Gleichung in bezug auf n erhält man:

$$n = \frac{H - 2\,\ell' + S}{2} \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{4\,C + (H - S)^2}$$

Es läßt sich also mit Hilfe dieser Formel die Menge der ausgefällten Säure berechnen.

Ein Beispiel möge das dabei einzuhaltende Rechnungsverfahren erläutern. Es wurden 0·0025 Molekulargewichte von o-Jodbenzoësäure mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge neutralisiert, zu der neutralen Lösung 10 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Salzsäure hinzugefügt und das Ganze auf 135 *cm*³ = 0·135 Liter verdünnt. In einem Liter der gesättigten wässerigen Lösung der o-Jodbenzoësäure sind 0·001686 dissoziierte Molekeln enthalten, die Konstante C beträgt daher:

$$(0{\cdot}001686 \times 0{\cdot}135)^2 = 0{\cdot}00000005178$$

während

$$\ell' = 0{\cdot}002152 \times 0{\cdot}135 = 0{\cdot}0002905$$

ist. Da ferner gemäß der Versuchsbedingung:

$$S = 0{\cdot}0025;\; H = 0{\cdot}001$$

ist, insofern man die Salzsäure in der $^1/_{10}$ normalen Lösung als nahezu dissoziiert betrachten kann, so berechnet sich nach der obigen Formel:

$$n = 0{\cdot}0006802 \text{ Molekeln} = 0{\cdot}1687\ gr$$

Direkte von Paul[1]) ausgeführte Messungen gaben den mit dem berechneten sehr nahe übereinstimmenden Wert

$$n = 0{\cdot}1683\ gr$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 105 (1894).

Bei Zusatz einer größeren Menge von Salzsäure fällt natürlich eine größere Menge der Jodbenzoësäure aus, stets aber stimmten die gefundenen und die berechneten Werte sehr angenähert untereinander überein. So fand Paul:

Menge der zugesetzten $^1/_{10}$ n-Salzsäure in cm^3	Ausgefällte Säuremenge berechnet	Ausgefällte Säuremenge gefunden
5	0·0469 *gr*	0·0461 *gr*
10	0·1687	0·1683
12·5	0·2291	0·2274
15	0·2886	0·2927
20	0·4026	0·4043
25	0·4915	0·4873

Sind zwei Säuren in der Lösung vorhanden, so sind die Gleichgewichtsbedingungen:

$$(S_1 - \mathfrak{l}_1 - n_1)(H - \mathfrak{l}_1 - n_1 - \mathfrak{l}_2 - n_2) = K_1 \mathfrak{l}_1 v$$
$$(S_2 - \mathfrak{l}_2 - n_2)(H - \mathfrak{l}_1 - n_1 - \mathfrak{l}_2 - n_2) = K_2 \mathfrak{l}_2 v$$

Fällt nur eine der beiden Säuren aus, so ist $n_1 = 0$, $\mathfrak{l}_2$ ist, da die Lösung in bezug auf die ausfallende Säure gesättigt ist, eine Konstante, so daß man den Wert

$$K_2 \mathfrak{l}_2 v = C_2$$

berechnen kann, während n_2 und $\mathfrak{l}_1$ unbekannt bleiben. Für die Berechnung dieser beiden Unbekannten hat man zwei Gleichungen zur Verfügung.

Es wurden z. B. 0·0025 Molekeln o-Jodbenzoësäure und gleich viele Molekeln von p-Toluylsäure in 50 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Natronlauge aufgelöst und das Ganze nach Zusatz von 25 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Salzsäure auf 135 cm^3 verdünnt. Es fiel nur p-Toluylsäure heraus, während die o-Jodbenzoësäure in Lösung blieb. Gemäß den Versuchsbedingungen ist:

$$S_1 = S_2 = H = 0{\cdot}0025$$

Ferner ist

$$K_1 \text{ (o-Jodbenzoësäure)} = 0{\cdot}00132$$
$$C_2 = (0{\cdot}000337 \times 0{\cdot}135)^2$$
$$\mathfrak{l}_2 = 0{\cdot}002203 \times 0{\cdot}135$$

Man erhält nach Einsetzung dieser Werte:

$$n_2 = 0{\cdot}002038 \text{ Molekeln} = 0{\cdot}2772\ gr$$

während Paul in der Tat 0·2764 *gr* fand.

Theorie der Diffusion von Nernst.

Wir wollen zum Schluß dieser Betrachtungen über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation noch auf die Diffusionstheorie von Nernst[1]) etwas näher eingehen, welche die am Schluß des ersten Abschnittes besprochenen Beziehungen zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte in der überraschendsten Weise klargelegt hat.

Wir setzen voraus, die Lösung eines Nichtelektrolyten befinde sich in einer zylindrischen Röhre, deren Achse mit der x-Achse parallel sei. Die Konzentration der Lösung möge sich von Querschnitt zu Querschnitt ändern, soll aber in jedem einzelnen Querschnitt konstant sein. Ebenso soll die Temperatur in dem gesamten

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 2, 613 (1888).

Flüssigkeitsvolum dieselbe sein. Damit eine Diffusion des gelösten Nichtelektrolyten in der Richtung der x-Achse stattfinden kann, muß, wie wir früher gesehen haben, die Planck sche Funktion φ für den gelösten Körper in der Richtung der x-Achse zunehmen, es muß also:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{ds}{dx} - \frac{1}{T}\left(\frac{du}{dx} + p\,\frac{dv}{dx}\right) > 0$$

sein, solange die Temperatur und der äußere Druck konstant bleiben. Da wir das v, d. h. das Molekularvolum des gelösten Nichtelektrolyten als konstant betrachten können, so nimmt unsere Bedingungsgleichung die Form an:

$$T\,\frac{ds}{dx} - \frac{du}{dx} > 0$$

Für eine in verdünnter Lösung befindliche Molekel ist nun aber:

$$s = \sigma - R \lg C$$

wenn C die mit x variable Konzentration des gelösten Nichtelektrolyten bezeichnet. u und σ sind von der Konzentration, mithin auch von x unabhängig, so daß

$$\frac{du}{dx} = \frac{d\sigma}{dx} = 0$$

ist. Demnach geht unsere Ungleichung über in:

$$-\frac{RT}{C}\,\frac{dC}{dx} > 0$$

Da R, T und C der Natur der Dinge nach positive Größen sind, so kann diese Bedingung nur erfüllt werden, wenn

$$\frac{dC}{dx} < 0$$

ist, die Diffusion muß also jedenfalls in der Richtung der abnehmenden Konzentration stattfinden und

$$-\frac{RT}{C}\,\frac{dC}{dx}$$

wird die Kraft geben, durch welche jede einzelne Molekel infolge des Konzentrationsgefälles nach den Stellen kleinerer Konzentration hingetrieben wird.

Die Anzahl der Molekeln, die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passieren, wird gegeben sein durch das Produkt aus der Konzentration der Molekeln in dem betrachteten Querschnitt mal der treibenden Kraft mal der Beweglichkeit der Molekeln, d. h. der Geschwindigkeit, die sie unter dem Einfluß der treibenden Kraft 1 erreichen. Bezeichnen wir die Beweglichkeit der gelösten Molekeln mit U, so erhalten wir demnach für die gesuchte Anzahl der Molekeln, die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passieren:

$$N_x = -U R T\,\frac{dC}{dx}$$

In dieser Formel bezeichnet:

N_x die Anzahl der Molekeln des Nichtelektrolyten, die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes der Flüssigkeitssäule passieren,

U die Beweglichkeit der Molekeln,

R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
$\frac{dC}{dx}$ das Konzentrationsgefälle der gelösten Molekeln längs der Achse des Flüssigkeitszylinders.

Das ist das bekannte, zuerst von Fick für die Diffusion aufgestellte Elementargesetz, welches demnach für die verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten, auf die sich unsere bisherigen Betrachtungen beziehen, streng gültig sein muß.

Hüfner und H. Euler haben nachgewiesen, daß für die Nichtelektrolyte sehr angenähert:

$$D \sqrt{M} = \text{const.}$$

ist, wenn D die Diffusionsgeschwindigkeit, M das Molekulargewicht des betreffenden Nichtelektrolyten bezeichnet.

So fand Hüfner[1]) für die nachbenannten Gase in Wasser bei einer Temperatur von 12° C:

	D	$\sqrt{M}$	$D\sqrt{M}$
Kohlensäure	1·23	6·63	8·15
Sauerstoff	1·45	5·65	8·19
Stickstoff	1·55	5·29	8·20
Stickoxydul	1·20	6·63	7·95
Chlor	0·98	8·42	8·25

und H. Euler[2]) für die Halogene in verschiedenen Lösungsmitteln:

	Lösungsmittel	D_{12}	$\sqrt{M}$	$D\sqrt{M}$
Chlor	Wasser	1·22	8·4	10·2
Brom	„	0·80	12·6	10·1
Brom	Benzol	1·75	12·6	22·1
Jod	„	1·41	16	22·6
		D_{16}		
Brom	Schwefelkohlenstoff . .	3·11	12·6	39·2
Jod	„ . .	2·55	16	40·8

G. Meyer[3]) hat die Diffusionsgeschwindigkeit einiger Metalle in Quecksilber gemessen und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

	D	M	$D\sqrt{M}$
Zink	2·09	65·38	16·90
Kadmium	1·56	112·08	16·52
Blei	1·37	206·91	19·71

Die Molekulargewichte der Metalle sind aus später zu erörternden Gründen gleich den Atomgewichten gesetzt worden. Für Zink und Kadmium bestätigt sich die Gesetzmäßigkeit ausgezeichnet, für Blei nicht. Jedenfalls aber tritt deutlich hervor, daß die schwereren Metalle langsamer diffundieren. Diese Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Masse unterscheidet die elektrisch neutralen Molekeln in sehr charakteristischer Weise von den elektrisch geladenen Ionen, bei denen der Einfluß der Masse, wenigstens für die einfachen Ionen, fast ganz zurücktritt. Nur für die kompliziert zusammengesetzten Ionen organischer Verbindungen lassen

[1]) Wiedemann, Annalen **60**, 134 (1897).
[2]) Ibid. **63**, 273 (1897).
[3]) Ibid. **61**, 225 (1897).

sich, wie wir früher gesehen haben, gewisse Beziehungen zwischen der Beweglichkeit und der Zusammensetzung des Ion erkennen.

Um die Vorgänge bei der Diffusion eines in verdünnter Auflösung befindlichen Elektrolyten rechnerisch verfolgen zu können, wollen wir die vereinfachende Annahme machen, die zu betrachtende Lösung des Elektrolyten sei so verdünnt, daß der letztere als vollständig in seine Ionen gespalten betrachtet werden kann. Wir können dann die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Massenteilchen vernachlässigen, also die einfachen Formeln der Theorie der verdünnten Lösungen anwenden. Der zu betrachtende Elektrolyt sei ferner ein binärer Elektrolyt, er bestehe aus einem einwertigen Kation und einem einwertigen Anion. Da dann die beiden Ionenarten die gleiche Konzentration haben müssen, so erhalten wir für jede Ionenart gemäß unserer obigen Betrachtungen für die Anzahl der die Einheit des Querschnittes während der Zeiteinheit passierenden Ionen:

$$N'_k = - U_k R T \frac{dC}{dx}$$

$$N'_a = - U_a R T \frac{dC}{dx}$$

wenn sich die Größen mit dem Index k auf die Kationen, die mit dem Index a hingegen auf die Anionen beziehen.

Wir wissen nun aber bereits aus den Messungen von F. Kohlrausch, daß im allgemeinen

$$U_k \gtrless U_a$$

ist. Es müßten demnach die beweglicheren Ionen den weniger beweglichen vorauseilen. Da nun aber jedes Ion gemäß dem Faradayschen Gesetz Träger einer bestimmten Elektrizitätsmenge ist, so kann diese Diffusion nicht lange dauern, denn schon die ersten vorangeeilten Ionen widersetzen sich dem Eindringen weiterer gleich geladener Ionen durch die abstoßende Kraft, welche die enormen elektrostatischen Ladungen auf einander ausüben, während die Diffusion der entgegengesetzt geladenen Ionen im Gegenteil durch die Anziehung, welche die entgegengesetzt geladenen Ionen auf einander ausüben, beschleunigt wird. Es stellt sich also zwischen den Schichten verschiedener Konzentration eine Potentialdifferenz her, durch welche die einen Ionen beschleunigt, die anderen in ihrer Bewegung verzögert werden. Wir bezeichnen diese Potentialdifferenz mit $\frac{d\psi}{dx}$. Beträgt die jedem einwertigen Grammion eigentümliche Ladung $\pm \varepsilon$, so übt diese Potentialdifferenz auf die Ionen die treibende Kraft

$$\pm \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

aus und wir erhalten für die durch diese elektrische Kraft während der Zeiteinheit durch die Querschnitteinheit getriebene Anzahl der Kationen:

$$N''_k = - U_k C \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

für die während derselben Zeit die Querschnitteinheit passierende Anzahl der Anionen hingegen:

$$N''_a = + U_a C \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

da die Kationen in der Richtung des abnehmenden, die Anionen hingegen in der Richtung des zunehmenden Potentiales getrieben werden.

Somit ergibt sich für die Gesamtanzahl der während der Zeiteinheit die Querschnitteinheit passierenden Grammkationen:

$$N_k = N'_k + N''_k = - U_k \left[R\,T \frac{d\,C}{d\,x} + \varepsilon\,C \frac{d\,\psi}{d\,x} \right]$$

während

$$N_a = N'_a + N''_a = - U_a \left[R\,T \frac{d\,C}{d\,x} - \varepsilon\,C \frac{d\,\psi}{d\,x} \right]$$

Grammanionen die Querschnitteinheit in derselben Zeit durchwandern. Die Erfahrung lehrt aber, daß gleich viele Anionen und Kationen den Querschnitt passieren, es ist also

$$N_k = N_a$$

oder:

$$U_k \left[R\,T \frac{d\,C}{d\,x} + \varepsilon\,C \frac{d\,\psi}{d\,x} \right] = U_a \left[R\,T \frac{d\,C}{d\,x} - \varepsilon\,C \frac{d\,\psi}{d\,x} \right]$$

und daraus folgt:

$$\frac{d\,\psi}{d\,x} = \frac{U_a - U_k}{U_a + U_k} \frac{R\,T}{\varepsilon\,C} \frac{d\,C}{d\,x}$$

Setzen wir diesen Wert in die Ausdrücke für N_k und N_a ein, so ergibt sich:

$$N_k = N_a = - \frac{2\,U_k\,U_a}{U_k + U_a} R\,T \frac{d\,C}{d\,x}$$

Das ist die zuerst von N e r n s t für den Diffusionskoeffizienten aufgestellte Formel.

Zur Berechnung des numerischen Wertes des Faktors

$$\frac{2\,U_k\,U_a}{U_k + U_a}$$

ist folgendes zu bemerken. Die durch das Potentialgefälle $\frac{d\,\psi}{d\,x}$ auf jedes positiv geladene Ion ausgeübte Kraft ist

$$\varepsilon \frac{d\,\psi}{d\,x}$$

wo $\varepsilon = 9658$ abs. E. zu setzen ist. Die Geschwindigkeit, die das Ion unter dem Einfluß dieser treibenden Kraft erreicht, ist

$$U_k\,\varepsilon \frac{d\,\psi}{d\,x}$$

also

$$U_k\,\varepsilon$$

für das Potentialgefälle 1. Nun ist aber die in $\frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$ gemessene Geschwindigkeit, die ein Grammkation unter dem Einfluß der treibenden Kraft 1 Volt $= 10^8$ abs. E. erhält, in der Tabelle (p. 90) gegeben, wir müssen also die dort zusammengestellten Ionenbeweglichkeiten mit

$$\frac{10^{-8}}{9658}$$

multiplizieren, um die auf eine Dyne als treibende Kraft bezüglichen Ionenbeweglichkeiten zu erhalten, die in unserer Formel für den Diffusionskoeffizienten vorkommen. Es wird demnach:

$$U_k = u \frac{10^{-8}}{9658} \quad \text{und} \quad U_a = v \frac{10^{-8}}{9658}$$

Da man für den Diffusionskoeffizienten als Einheit der Zeit

$$24 \text{ Stunden} = 86400 \text{ Sekunden}$$

gewählt hat, da ferner:

$$R = 831.5 \times 10^5$$

zu setzen ist, so erhalten wir für eine Temperatur von 18° C (T = 291) und das Konzentrationsgefälle 1:

$$d_{18} = 4.33 \frac{u\,v}{u + v} \times 10^3$$

In dieser Formel bezeichnet:

d_{18} den dem Konzentrationsgefälle 1 entsprechendem Diffusionskoeffizienten des gelösten Elektrolyten bei 18° C.

u die Beweglichkeit des Kation, v „ „ „ Anion } gemessen in $\frac{cm}{sec}$ und bezogen auf 1 Volt treibende Kraft

Unter Benützung der früher für u und v aus dem Leitvermögen unendlich verdünnter Lösungen und den betreffenden Überführungszahlen berechneten Werte ergeben sich aus der obigen Formel die folgenden Werte für die Diffusionskoeffizienten einiger Elektrolyte:

	d_{18} berechnet	d_{18} gefunden		d_{18} berechnet	d_{18} gefunden
HCl	2·43	2·30	KCl	1·46	1·29
HNO_3	2·32	2·22	KBr	1·48	1·40
KHO	2·11	1·85	KJ	1·47	1·34
$NaHO$	1·56	1·40	KNO_3	1·42	1·22
$NaCl$	1·17	1·08	$(NH_4)Cl$	1·45	1·30
$NaBr$	1·19	1·08	$LiCl$	0·99	0·97
NaJ	1·18	1·02	$LiBr$	1·00	1·05
$NaC_2H_3O_2$	0·88	0·78	LiJ	1·00	0·94
$NaNO_3$	1·15	1·03	$AgNO_3$	1·29	1·27

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten, welche letzteren den Untersuchungen von Scheffer, Schuhmeister, de Heen, Wroblewski u. a. entnommen sind, muß angesichts der Unsicherheit, welche sowohl den gemessenen Diffusionskoeffizienten als auch den Werten der Ionenbeweglichkeiten noch anhaftet, als eine überraschend gute bezeichnet werden.

Einige von Kawalki[1]) ausgeführte Messungen über die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in sehr verdünnten alkoholischen Lösungen bestätigen die Theorie von Nernst gleichfalls vortrefflich:

	Diffusionsgeschwindigkeit gefunden	Diffusionsgeschwindigkeit berechnet
Natriumjodid	0·965	1·000
Lithiumchlorid	0·799	0·820
Kaliumazetat	0·870	0·850
Natriumazetat	0·756	0·708
Kaliumjodid	1·282	1·330
Silbernitrat	1·077	1·120

Daß die Diffusionsgeschwindigkeiten in wässerigen und alkoholischen Lösungen in demselben Verhältnis zu einander stehen wie die auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögen, ist schon früher hervorgehoben worden.

[1]) Wiedemann, Annalen **52**, 166; **53**, 300 (1894).

Man war früher geneigt, die Diffusionserscheinungen einer anziehenden Wirkung der Molekeln des Lösungsmittels auf die Molekeln der gelösten Substanz zuzuschreiben. Nach dieser Anschauung sollte man erwarten, daß, wenn man einen Elektrolyt, z. B. Salzsäure, statt in reinem Wasser in einer Kochsalzlösung von bekannter Konzentration auflöst und in eine gleich konzentrierte Lösung diffundieren läßt, die Diffusionsgeschwindigkeit eine geringere wäre als bei der Diffusion in reines Wasser. Das Experiment hat aber in der unzweideutigsten Weise gelehrt, daß im Gegenteil die Diffusion durch die Gegenwart des Salzes beschleunigt wird, und zwar fand Arrhenius,[1]) daß die beschleunigende Wirkung des zugesetzten Salzes eine umso größere ist, je besser dasselbe leitet.

Die Theorie von Nernst läßt diese auf den ersten Blick befremdlich erscheinende Tatsache sogar vorhersehen.

Bleiben wir bei unserem Beispiel der in einer Kochsalzlösung aufgelösten und in eine gleich konzentrierte Kochsalzlösung diffundierenden Salzsäure stehen. Die Konzentration der Salzsäure sei C_1, die des Kochsalzes C_2, dann ist bei Annahme vollständiger Dissoziation der beiden gelösten Elektrolyte die Konzentration der Wasserstoffionen C_1, die der Natriumionen C_2 und endlich die der Chlorionen $C_1 + C_2$. Infolge des Konzentrationsgefälles wirkt nach unseren obigen Auseinandersetzungen auf jedes Wasserstoffion die treibende Kraft:

$$- RT \frac{1}{C_1} \frac{dC_1}{dx}$$

und auf jedes Chlorion die Kraft:

$$- RT \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{d(C_1 + C_2)}{dx} = - RT \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{dC_1}{dx}$$

da ja unserer Voraussetzung gemäß C_2 eine konstante Größe ist. Aus eben diesem Grunde wirkt auf die Natriumionen keine osmotische Kraft.

Die unter der Einwirkung dieser osmotischen Kräfte während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierende Anzahl der Ionen beträgt für die

$$\text{Wasserstoffionen} \ldots - u_H RT \frac{dC_1}{dx}$$

$$\text{Chlorionen} \ldots\ldots - v_{Cl} RT \frac{dC_1}{dx}$$

wenn u_H, beziehlich v_{Cl} die Beweglichkeit der Wasserstoffionen, beziehlich der Chlorionen bezeichnet.

Nun summieren sich aber zu den osmotischen Kräften die infolge der verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen längs des Konzentrationsgefälles geweckten elektrostatischen Kräfte. Dieselben betragen bei Beibehaltung unserer früheren Bezeichnungen für jedes

$$\text{Wasserstoffion} \ldots - \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

$$\text{Natriumion} \ldots\ldots - \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

$$\text{Chlorion} \ldots\ldots + \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

und die durch diese elektrischen Kräfte während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebene Anzahl der Ionen beträgt für die

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **10**, 51 (1892).

Wasserstoffionen . . — $u_H \, \varepsilon \, C_1 \frac{d\psi}{dx}$

Natriumionen. . . . — $u_{Na} \, \varepsilon \, C_2 \frac{d\psi}{dx}$

Chlorionen . . . . . + $v_{Cl} \, \varepsilon \, (C_1 + C_2) \frac{d\psi}{dx}$

Wir erhalten demnach für die Menge der während der Zeiteinheit durch die Querschnitteinheit wirklich diffundierenden Ionen:

Wasserstoffionen . . $- u_H \left(R T \frac{d C_1}{dx} + \varepsilon \, C_1 \frac{d\psi}{dx}\right) = D$

Natriumionen . . . $- u_{Na} \, \varepsilon \, C_2 \frac{d\psi}{dx} = D_1$

Chlorionen . . . . . $- v_{Cl} \left[R T \frac{d C_1}{dx} - \varepsilon \left(C_1 + C_2\right) \frac{d\psi}{dx}\right] = D_2$

Da nun während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes jedenfalls ebensoviele Kationen als Anionen diffundieren müssen, so erhalten wir gemäß der Gleichung

$$D + D_1 = D_2$$

die Beziehung:

$$\varepsilon \frac{d\psi}{dx} = - R T \frac{d C_1}{dx} \frac{u_H - v_{Cl}}{u_H C_1 + u_{Na} C_2 + v_{Cl} (C_1 + C_2)}$$

Setzen wir diesen Wert in die obige Gleichung für D ein, so ergibt sich:

$$D = - u_H R T \frac{d C_1}{dx} \frac{(C_1 + C_2) v_{Cl} + u_{Na} C_2 + v_{Cl} C_1}{(C_1 + C_2) v_{Cl} + u_{Na} C_2 + u_H C_1}$$

Wären die Ionen der Elektrolyte nicht elektrostatisch geladen, würden dieselben also ohne die Dazwischenkunft irgend welcher elektrischen Kräfte allein infolge des Konzentrationsgefälles diffundieren, so müßte die Anzahl der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Wasserstoffionen betragen:

$$D' = - u_H R T \frac{d C_1}{dx}$$

Das Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten beträgt:

$$\frac{D}{D'} = \frac{(C_1 + C_2) v_{Cl} + u_{Na} C_2 + v_{Cl} C_1}{(C_1 + C_2) v_{Cl} + u_{Na} C_2 + u_H C_1}$$

Die beiden Diffusionskoeffizienten wären einander gleich, wenn

$$v_{Cl} = u_H$$

wäre. Da aber erfahrungsgemäß

$$v_{Cl} < u_H$$

ist, so muß

$$D < D'$$

sein. Für die Diffusion normaler Salzsäure in reines Wasser, also für $C_1 = 1$ und $C_2 = 0$ berechnet sich für die Temperatur von 12° C:

$$\frac{D}{D'} = \frac{2 v_{Cl}}{u_H + v_{Cl}} = 0{\cdot}344$$

Für D' hingegen finden wir für dieselbe Temperatur:

$$D' = 6{\cdot}98$$

für das Konzentrationsgefälle 1. Demnach ergibt sich für D der Wert

2 . 40

Für denselben Wert von C_1, aber verschiedene Werte von C_2 berechnet sich D folgendermaßen:

C_2	D
0	2·40
0·2	2·52
0·5	2·69
1	3·43
2	4·09
5	5·17
∞	6·98

Der Diffusionskoeffizient steigt also stetig mit zunehmender Konzentration der Kochsalzlösung und erreicht den Wert D' für $C_2 = \infty$.

Abegg und Bose[1]) haben gezeigt, daß man die Frage nach dem Einfluß eines fremden Elektrolyten auf die Diffusionsgeschwindigkeit in voller Allgemeinheit beantworten kann.

Für die Potentialdifferenz, welche die langsamer diffundierenden Ionen beschleunigt, die beweglicheren Ionen hingegen verlangsamt, erhielten wir:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{v-u}{u+v}\,\frac{1}{c}\,\frac{dc}{dx}, \text{ also } \psi_2 - \psi_1 = \frac{v-u}{u+v}\lg\frac{c_2}{c_1}$$

Setzt man zu der Lösung einen Elektrolyten mit dem gleichen Anion, der längs der ganzen Schicht dieselbe Konzentration haben soll, so erhalten wir für die Anzahl der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Kationen:

$$-uRT\frac{dc}{dx} - (u\varepsilon c + u'\varepsilon\beta)\frac{d\psi'}{dx} = N_k$$

wenn β die konstante Konzentration des hinzugefügten fremden Elektrolyten bezeichnet. Ebenso ergibt sich die Anzahl der während derselben Zeit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Anionen zu:

$$-vRT\frac{dc}{dx} + v\varepsilon(c+\beta)\frac{d\psi'}{dx} = N_a$$

denn auf die Ionen mit räumlich konstanter Konzentration kann keine osmotische Kraft wirken. Nun muß

$$N_k = N_a$$

sein, somit erhalten wir:

$$\frac{d\psi'}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{v-u}{c(u+v)+\beta(u'+v)}\,\frac{dc}{dx}$$

und daraus durch Integration:

$$\psi_2' - \psi_1' = \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{v-u}{u+v}\lg\frac{c_2+\beta\frac{u'+v}{u+v}}{c_1+\beta\frac{u'+v}{u+v}}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **30**, 545 (1899).

ezeichnet in sämtlichen Formeln die Beweglichkeit des Kation des hinzugefügten ktrolyten. Für $\beta = o$ wird:

$$\psi_2' - \psi_1' = \psi_2 - \psi_1$$

es ja auch sein muß. Allein für $\beta = \infty$ wird

$$\psi_2' - \psi_1' = o$$

l für jeden endlichen Wert von β wird:

$$\psi_2' - \psi_1' < \psi_2 - \psi_1$$

Die treibende Potentialdifferenz wird also durch den Zusatz des gleichmäßig nzentrierten Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion herabgesetzt.

Für den Diffusionskoeffizienten eines in verdünnter Lösung befindlichen Elek-lyten erhielten wir:

$$D_1 = - R T \frac{2 u v}{u + v} \frac{d c}{d x}$$

Ist ein zweiter Elektrolyt von durchweg gleichmäßiger Konzentration hinzu-fügt, so ergibt sich unter Benützung des soeben für $\frac{d \psi'}{d x}$ abgeleiteten Wertes der ffusionskoeffizient:

$$D_2 = - \frac{2 u v \left(1 + \frac{\beta}{c} \frac{u' + v}{2 v}\right)}{(u + v)\left(1 + \frac{\beta}{c} \frac{u' + v}{u + v}\right)} R T \frac{d c}{d x}$$

er

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{1 + \frac{\beta}{c} \frac{u' + v}{2 v}}{1 + \frac{\beta}{c} \frac{u' + v}{u + v}} = \frac{\frac{c}{\beta} + \frac{u' + v}{2 v}}{\frac{c}{\beta} + \frac{u' + v}{u + v}}$$

r $\beta = o$ wird $D_1 = D_2$, allein für $\beta = \infty$ wird:

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{u + v}{2 v}$$

ler:

$$D_2 = D_1 \frac{u + v}{2 v} = - u R T \frac{d c}{d x}$$

ir endliche Werte von β wird:

$$D_2 \gtrless D_1, \text{ je nachdem } u \gtrless v$$

t.

Bei einem unendlich großen Zusatz des Anion diffundiert also der Elektrolyt it der Beweglichkeit seines Kation. Hat man umgekehrt durch Zusatz eines Elek-rolyten mit demselben Kation für einen großen Überschuß des Kation gesorgt, so ird der Elektrolyt mit der Beweglichkeit des Anion diffundieren. Ob das eine eschleunigung oder eine Verzögerung der Diffusion bedeutet, hängt von der Be-eglichkeit der betreffenden Ionen ab. Für Säuren ist wegen der großen Beweglich-keit des Wasserstoffiones und für Basen wegen der großen Beweglichkeit des Hydroxyliones jedenfalls eine Beschleunigung vorherzusehen, die ja auch von Arrhe-nius konstatiert worden ist.

Diese Erscheinung muß nebenbei bemerkt bei der Elektrolyse der Alkalisalze ine wichtige Rolle spielen, da die an den unangreifbaren Elektroden entstehende äure sowie das Alkali sich in relativ geringer Konzentration in der Neutralsalzlösung efinden, also mit großer Beschleunigung von den Elektroden hinweg diffundieren ssen.

Die Messungen von Arrhenius haben die oben abgeleitete Formel nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestätigt. Er fand für die Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 12° C:

Diffundierende Substanz	Diffusions-flüssigkeit	D gefunden	D berechnet
1·04 norm. HCl	0·1 norm. NaCl	2·50	2·51
	0·25 „ KCl	3·08	2·73

Es hat sich also die Theorie von Nernst auch in diesem Falle vortrefflich bestätigt.

Die Schlag auf Schlag errungenen Erfolge, welche die Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufzuweisen hat, ließen denn auch den anfangs sehr lebhaften Widerspruch, dem dieselbe begegnete, allmählich verstummen. Die physikalische Chemie hat kaum jemals eine Theorie besessen, die über die heterogensten Gebiete so viel Licht verbreitet hätte. Ihre Grundanschauungen mögen dem Chemiker zunächst ungewöhnt sein, da gerade die Verbindungen, deren Teilmolekeln er bisher als durch die stärksten Kräfte aneinander gekettet betrachtete, als im weitesten Umfange der elektrolytischen Dissoziation verfallen hingestellt werden. Allein dabei läuft doch auch oft ein Mißverständnis mit unter, auf das schon oben flüchtig hingewiesen wurde und das in erster Linie durch den auch meiner Ansicht nach nicht eben glücklich gewählten Namen der elektrolytischen Dissoziation verursacht wird. Das Wort Dissoziation ruft dem Chemiker durch Ideenassoziation alsbald die Versuche von Deville, Naumann, Horstmann, Lemoine u. a. ins Gedächtnis, die sich mit der Zerlegung bestimmter Verbindungen durch die Wärme in räumlich, z. B. durch Diffusion, voneinander trennbare, elektrisch neutrale Bestandteile beschäftigen. Mit dieser Dissoziation hat die elektrolytische Dissoziation nichts gemein, als daß die Produkte derselben, die Ionen, in dynamischer Hinsicht getrennte Zentren repräsentieren; räumlich können dieselben jedoch wegen der starken elektrostatischen Ladungen, die wir ihnen zuschreiben müssen, nicht getrennt werden. Hält man sich diesen fundamentalen Unterschied klar vor Augen, so verschwinden die Schwierigkeiten, die von chemischer Seite erhoben worden sind, vollkommen.

Wir nehmen an, eine Säure oder eine Base sei eine starke Säure oder eine starke Base, wenn sie chemische Umsätze leicht und schnell herbeiführt. Es ist nun, wie Ostwald mit Recht hervorgehoben hat, nicht einzusehen, wo der Widerspruch in der Annahme liegt, daß die Ionen, durch deren Umtausch ja schließlich alle chemischen Reaktionen zwischen Elektrolyten herbeigeführt werden, leichter beweglich sein sollen in einer starken Säure oder Base als in einer schwachen. Und weiter sagt ja auch im Grunde die Annahme von der mehr oder weniger weitgehenden elektrolytischen Dissoziation nichts aus.

Man wird einwenden, daß in dieser Beschränkung die uns beschäftigende Theorie nichts Neues ist, insofern Favre und Valson die abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen der in Wasser gelösten Elektrolyte durch die Annahme zu erklären suchten, daß den Teilmolekeln derselben eine erhöhte Beweglichkeit zukomme, so daß sie, wenn auch räumlich nicht voneinander trennbar, physikalisch wie getrennte Molekeln wirken. Allein es kommt nicht darauf an, eine Hypothese zur Erklärung einer bestimmten Tatsache aufzustellen, sondern die Hypothese zu einer Theorie auszuarbeiten, die die verschiedensten Erscheinungen in folgerichtiger Weise beschreibt und miteinander verknüpft, sowie die Experimentalforschung auf neue Bahnen lenkt. Und dieses Verdienst kommt Arrhenius, Nernst, van 't Hoff, Ostwald und Planck unstreitig zu.

Stromleitung in einem Elektrolyten.

Versuchen wir es nunmehr, die bisher erhaltenen Resultate zusammenzufassen.

Die Thermodynamik hat, wie wir sahen, von wohlbegründeten Tatsachen ausgehend, mit zwingender Notwendigkeit zu dem Schluß geführt, daß ein in verdünnter wässeriger Auflösung befindlicher Elektrolyt nicht intakt sein kann, sondern eine mehr oder weniger weitgehende Spaltung in seine freien Ionen erleidet. Für einen binären Elektrolyten ist die Bedingung für die dem Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationen der unzersetzten Molekeln (C_0) und der freien Ionen (C_1):

$$\frac{C_1^2}{C_0} = k$$

wo k eine von der Konzentration unabhängige, nur von dem Druck und der Temperatur abhängige Größe ist. Bei steigender Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten nimmt die Konzentration der unzersetzten Molekeln im allgemeinen schneller zu als die der freien Ionen: daher die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit der Elektrolyte bei steigender Konzentration der Lösung. Der Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationszustand der gelösten Elektrolyte scheint ein untergeordneter zu sein.

Daß eine Verbindung nur dann von dem Strome zersetzt werden kann, wenn sie denselben leitet, ist an sich klar; allein es ist lange darüber gestritten worden, ob die Stromleitung in Elektrolyten an den gleichzeitigen Transport der Ionen zu den beiden Elektroden gebunden ist, oder ob man neben der elektrolytischen Leitung eine wenn auch geringe metallische Leitfähigkeit der Elektrolyte annehmen könne oder müsse. Faraday war zu Beginn seiner bahnbrechenden Untersuchungen geneigt, eine metallische Leitfähigkeit der Elektrolyte, also eine Stromleitung ohne gleichzeitige Zersetzung anzunehmen, und Despretz[1]) sowie Foucault[2]) waren lange bemüht, das metallische Leitvermögen der Elektrolyte experimentell nachzuweisen.

Dieser Nachweis ist nun jedenfalls nicht gelungen. Despretz, um nur ein Beispiel anzuführen, konstruierte eine kleine Zersetzungszelle, die sich auf dem Objekttischchen eines Mikroskopes befand und deren Elektroden durch feine Platindrähte gebildet waren. Die Zersetzungszelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein äußerst schwacher Strom durch dieselbe geleitet. Verband man die beiden Elektroden mit einem empfindlichen Galvanometer, so beobachtete man eine Ablenkung des Magneten, der Strom ging also jedenfalls durch das Wasser hindurch — und doch war keine Gasentwicklung an den beiden Elektroden zu beobachten. Gegen den Schluß von Despretz, daß durch diesen Versuch das metallische Leitvermögen des Wassers erwiesen sei, erhob schon de la Rive[3]) das Bedenken, daß das Ausbleiben der Gasentwicklung an den Elektroden keineswegs das Nichtvorhandensein einer Wasserzersetzung erweise. Daß dieselbe angesichts der geringen Intensität des angewendeten Stromes eine geringfügige sein mußte, liegt auf der Hand: die geringen Gasmengen konnten sich in dem Wasser auflösen, sie konnten auch durch das Platin okkludiert sein. Jedenfalls mußte erst das Nichtvorhandensein einer Polarisation erwiesen sein, ehe man den Schluß von Despretz als einen bündigen akzeptieren konnte. Van Breda und Logemann[4]) wiederholten den

[1]) Comptes rendus **42**, 707 (1856).
[2]) Ibid. **37**, 580 (1853).
[3]) Poggendorff, Annalen **99**, 626 (1856).
[4]) Phil. Mag. [4] **8**, 465 (1854).

Versuch von Despretz, und zwar mit demselben Erfolg: auch sie erhielten einen deutlichen Ausschlag des Galvanometers, ohne daß sie bei der mikroskopischen Betrachtung der Elektrodendrähte auch nur die geringste Andeutung einer Gasentwicklung wahrnehmen konnten. Als sie aber die Stromquelle ausschalteten, so daß die Zersetzungszelle allein mit dem Galvanometer in Verbindung blieb, zeigte dieses einen nahezu gleichen, aber entgegengesetzten Ausschlag wie vorher. Dadurch war eine Polarisation der Elektroden, also auch ein Transport der Ionen zu den letzteren erwiesen.

Es kann somit als festgestellt betrachtet werden, daß in jedem Elektrolyten die Leitung der Elektrizität nur unter gleichzeitigem Transport der Ionen zu den Elektroden stattfinden kann, daß wir mithin jedes Ion als den Träger einer bestimmten Elektrizitätsmenge betrachten müssen. Der Strom schafft die freien Ionen an die Grenzfläche des Elektrolyten, wobei keinerlei chemische Arbeit zu leisten ist. Es könnte nun auf den ersten Blick den Anschein haben, als ob die Stromleitung, also auch die Elektrolyse sistiert werden müßten, sowie die ursprünglich vorhandenen freien Ionen aus der Lösung an deren Grenzfläche transportiert sind. Dem ist aber keineswegs so. Durch die vollständige Entfernung der freien Ionen würde deren Konzentration auf Null herabsinken, mithin müßte:

$$\frac{C_1^2}{C_0} = k = 0$$

sein. Das ist aber nach dem Entropiegesetz, demzufolge k stets endlich sein muß, so lange die Temperatur und der Druck endliche Werte haben, unmöglich. Es wird sich vielmehr in dem Maße als ursprünglich freie Ionen fortgeführt werden, eine neue Quantität des Elektrolyten in freie Ionen zerlegen, diese werden ihrerseits an die Elektroden geführt, wodurch wieder eine neue Quantität des Elektrolyten zum Zerfall in die Ionen genötigt wird, und in dieser Weise wird sich der Prozeß fortentwickeln, bis der Elektrolyt vollständig oder wenigstens nahezu vollständig zersetzt ist.

Die eigentlich chemische Arbeit bei der Elektrolyse wird erst geleistet, wenn die Ionen an den Elektroden, denen stets frische Elektrizität von der Batterie her zuströmt, ihre elektrostatischen Ladungen abgeben und sich im elektrisch neutralen Zustande abscheiden. Die dabei zu leistende Arbeit wird bei den chemisch verschiedenen Ionen verschieden sein. Wir kommen auf diese Arbeitsleistungen in einem späteren Stadium unserer Betrachtungen ausführlich zurück, hier mögen nur einige allgemeine Betrachtungen ihren Platz finden.

Die ältere elektrochemische Theorie von Berzelius lehrte, die Äquivalente der chemischen Elemente besäßen verschieden starke elektrostatische Ladungen, daher käme die verschieden starke Anziehung, die sie aufeinander ausüben, sowie die Verschiedenheit der Arbeitsleistung, die zu ihrer Trennung nötig ist. Faradays Entdeckung, die mit zwingender Notwendigkeit zu dem Schluß führte, daß jede Valenzstelle Trägerin derselben Elektrizitätsmenge sei, unabhängig von der chemischen Natur des Ion, dem sie angehört, machte diese ganze Annahme unhaltbar. Berzelius, der sehr gut herausfühlte, daß diese Entdeckung seiner Theorie den Boden entzog, ward nicht müde, das Faradaysche Gesetz anzuzweifeln und seine allgemeine Gültigkeit zu bestreiten. Er nannte in einem Briefe an Liebig den soeben angeführten Schluß von Faraday einen ungereimten Gedanken, wobei er allerdings vergaß, daß er selber vor dem Ausbau seiner Theorie in einer seiner epochemachenden stöchiometrischen Untersuchungen denselben Schluß gezogen und das Faradaysche Gesetz antezipiert hatte. [1])

---

[1]) Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, etc. Ostwalds Klassiker Nr. 35, p. 108.

Nachdem auch Berzelius angesichts der sich täglich häufenden Bestätigungen des Faradayschen Gesetzes seinen Widerstand hatte aufgeben müssen, suchte man die Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß man annahm der Strom zerlege nur das Wasser und die Metallabscheidung an der Kathode sei eine sekundäre, durch die reduzierende Wirkung des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffes auf die Salzlösung bedingte Erscheinung. Es kann nicht in Abrede gestellt werden, daß diese Vorstellungsweise die Erscheinungen ganz gut erklärt, denn da gleiche Elektrizitätsmengen gleiche Wasserstoffmengen abscheiden, so müssen auch chemisch äquivalente Mengen der Metalle aus ihren Lösungen niedergeschlagen werden. Doch müssen wir aus später zu erörternden Gründen diese Annahme fallen lassen, da sie zu ganz unmöglichen Schlüssen führen würde.

Die ganze durch die Faradaysche Entdeckung geschaffene Schwierigkeit ist eine nur scheinbare und läßt sich durch die zuerst von v. Helmholtz ausgesprochene Vermutung beheben, daß die für alle Valenzstellen gleich großen Ladungen von denselben mit einer verschiedenen Kraft zurückgehalten werden. Es wird ein gewisser mittlerer Wert der Haftintensität, um einen glücklich gewählten, von Leblanc vorgeschlagenen Ausdruck zu benützen, als der wahrscheinlichste und der Mehrzahl der Ionen einer gelösten Verbindung eigentümliche betrachtet werden müssen, allein dieselbe Lösung wird Ionen enthalten, deren Ladungen sowohl mit größerer als geringerer Intensität haften.

Doch wir wollen die genaue Untersuchung dieser Vorgänge an den Elektroden späteren Betrachtungen vorbehalten und uns zunächst ausschließlich mit der Mechanik der Stromleitung im Inneren des Elektrolyten beschäftigen.

Wir haben bereits gesehen, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation für das Leitvermögen eines gelösten Elektrolyten zu der Formel führt:

$$\lambda = \mu \varepsilon \gamma (u + v)$$

und zwar bezeichnet:

- μ die Wertigkeit des Kation,
- ε die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle,
- γ den Dissoziationsgrad des Elektrolyten,
- u die in $\frac{\text{Cm}}{\text{sec}}$ ausgedrückte Beweglichkeit des Kation,
- v die in $\frac{\text{Cm}}{\text{sec}}$ ausgedrückte Beweglichkeit des Anion,

u und v beziehen sich auf die Potentialdifferenz 1 als treibende Kraft.

Wir haben hier zunächst festzustellen, daß γ sowohl als u und v mit der Konzentration veränderlich sind, so lange es sich nicht um Lösungen von extremer Verdünnung handelt.

Wir gehen nun einen Schritt weiter. Hittorf definiert in seinen grundlegenden Abhandlungen die Überführungszahl des Kation als den Quotienten aus der Anzahl der während der Dauer des Stromschlusses von der Anode zu der Kathode übergeführten Anzahl von Grammkationen dividiert durch die Anzahl der während derselben Zeit an der Kathode abgeschiedenen Grammkationen. Bezeichnen wir also die Hittorfsche Überführungszahl mit w_k, so ist

$$w_k = \frac{N_k}{\omega . J}$$

wenn N_k die Anzahl der Grammkationen bezeichnet, die während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters passieren, ω die durch die Stromeinheit während der Zeiteinheit zur Abscheidung kommende Anzahl von Grammkationen, J die Stromintensität. Nun ist aber nach unseren früheren Auseinandersetzungen N_k gegeben durch den Ausdruck:

$$N_k = u C_k \frac{J}{k}$$

wenn

C_k die Konzentration der Kationen,
k das spezifische Leitvermögen der Lösung,
u die Beweglichkeit der Kationen

bezeichnet. Es wird demnach:

$$w_k = \frac{u C_k}{\omega k} = \frac{u}{u + v}$$

da

$$\mu\varepsilon = \frac{1}{\omega} \text{ und } k = \mu\varepsilon C_k \ (u + v)$$

ist. Aus den beiden Ausdrücken:

$$N_k = u C_k \frac{J}{k} \text{ und } w_k = \frac{N_k}{\omega J}$$

folgt:

$$\omega J w_k = u C_k \frac{J}{k}$$

oder:

$$u C_k = \omega w_k k$$

Da während der Zeiteinheit durch die absolute Stromeinheit

0·011175 *gr* Silber

abgeschieden werden, so ist ganz allgemein:

$$\omega = \frac{0{\cdot}011175}{107{\cdot}93 \times \mu}$$

Wird ferner das spezifische Leitvermögen unserer Lösung in reziproken Ohm gemessen, so ist der obige Ausdruck mit 10^{-9} zu multiplizieren. Es wird sonach:

$$u C_k = 1{\cdot}0354 \frac{w_k \times k}{\mu} \times 10^{-13}$$

Bezeichnet man, wie es allgemein üblich ist, als Konzentration die Anzahl der in einem Liter der Lösung enthaltenen Molekeln oder Ionen und bezieht man die Beweglichkeiten der letzteren auf 1 Volt (10^8 abs. E.) treibende Kraft, so geht unsere Formel über in:

$$u C_k = 1{\cdot}0354 \frac{w_k \times k}{\mu} \times 10^{-2}$$

Hieraus ergibt sich, wenn man die beiden Seiten der Gleichung durch C, d. h. die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten dividiert:

$$u\gamma = 1{\cdot}0354 \frac{w_k \times \lambda}{\mu} \times 10^{-2}$$

wenn γ wieder den Dissoziationsgrad, λ das molekulare Leitvermögen des Elektrolyten bezeichnet. Die aus den Überführungszahlen und Leitvermögen berechneten Werte, welche Kohlrausch Beweglichkeiten nennt, sind also keine reinen Beweglichkeiten, sondern Produkte aus Dissoziationsgraden und Beweglichkeiten. Nur für unendlich verdünnte Lösungen, für welche $\gamma = 1$ ist, erhält man:

$$u_\infty = 1{\cdot}0354 \frac{w_k \times \lambda\infty}{\mu} \times 10^{-2} \frac{\text{Cm}}{\text{sec.}}$$

Kennt man jedoch die Konzentration der Kationen, so kann man mit Hilfe der n Formel ihre Beweglichkeit berechnen. Auf diesem Wege erhielt Jahn[1]) Zugrundelegung der aus Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenntrationen in verschieden konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid und umchlorid für die denselben Konzentrationen entsprechenden Beweglichkeiten aliumiones, beziehlich des Natriumiones die folgenden Werte:

Kaliumchlorid

C	C_k	$u \times 10^5$
0·1002	0·0740	77·95
0·07576	0·05930	74·67
0·05117	0·04266	71·45
0·05043	0·04159	72·28
0·04050	0·03443	70·78
0·03777	0·03278	69·52
0·03024	0·02646	69·54
0·02540	0·02254	68·99

Natriumchlorid

C	C_k	$u \times 10^5$
0·1005	0·06987	54·12
0·07582	0·05675	51·22
0·05036	0·04018	49·18
0·04112	0·03418	47·69
0·03803	0·03234	46·78
0·03058	0·02648	46·38
0·02520	0·02201	46·34

Auf Grund dieser Messungen und Rechnungen wäre also, wie schon früher vorgehoben wurde, dem Kaliumion und dem Natriumion in konzentrierteren sungen eine größere Beweglichkeit zuzuschreiben als in verdünnteren.

Dasselbe fand Jahn für das Lithiumion sowie für das Cäsiumion. Doch sind absoluten Werte der berechneten Beweglichkeiten vorderhand noch mit Vorsicht fzunehmen.

Haben wir es mit der gemischten Lösung zweier binärer Elektrolyte zu tun, werden die Ionen von jedem derselben nach Maßgabe ihrer Konzentration und rer Beweglichkeit an der Stromleitung teilnehmen. Die von jedem Kation zur Kaode geführte Menge wird also gegeben sein durch die Beziehung:

$$N_1 = \frac{u_1 C_1 J}{k}, \text{ beziehlich } N_2 = \frac{u_2 C_2 J}{k}$$

o k das spezifische Leitvermögen der gemischten Lösung bezeichnet.

Hittorf[2]) elektrolysierte zwei Mischungen von Kaliumchlorid und Kaliumjodid, id zwar enthielt die eine Lösung die beiden Salze in gleichen Mengen, während in r zweiten auf ein Äquivalent des Jodides 3·157 Äquivalente des Chlorides enthalten aren. In beiden Fällen wurde an der Anode nur Jod abgeschieden, die Analyse r an der Anode befindlichen Lösung ergab jedoch, daß sowohl die Jod- als die hlorionen gewandert waren. Da nach unseren Gleichungen:

$$N_{Cl} = \frac{u_{Cl} C_{Cl} J}{k} \text{ und } N_J = \frac{u_J C_J J}{k}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 50, 129 (1904).
[2]) Poggendorff, Annalen 103, 33 (1858).

die zur Anode geführte Anzahl der Anionen gibt, so muß:

$$\frac{N_{Cl}}{N_J} = \frac{u_{Cl} C_{Cl}}{u_J C_J}$$

sein. Da wir nun die stark dissoziierten Kaliumsalze angenähert als vollkommen dissoziiert betrachten können und anderseits nach den Messungen von Kohlrausch die Chlorionen dieselbe Beweglichkeit haben wie die Jodionen, so wird:

$$\frac{N_{Cl}}{N_J} = \frac{C_{KCl}}{C_{KJ}}$$

sein, d. h. das Verhältnis der durch den Strom zur Anode geführten Ionen muß dem Verhältnis der Konzentrationen der beiden Salze angenähert gleich sein, die Anodenflüssigkeit muß demnach Chlor und Jod in demselben Verhältnis enthalten wie die ursprüngliche Lösung. Das haben die Versuche von Hittorf auch in der Tat erwiesen.

Die Wanderungszahlen der beiden verschiedenen Ionen betrugen nach den Messungen von Hittorf:

Lösung I.

	Jod	Chlor
schwächerer Strom . . .	0·562	0·542
stärkerer Strom	0·547	0·537

Lösung II.

	Jod	Chlor
schwächerer Strom . . .	0·556	0·501
stärkerer Strom	0·509	0·506

Schrader[1]) hat die Versuche von Hittorf wiederholt und ist zu demselben Resultat geführt worden.

Man kann die oben entwickelten theoretischen Formeln noch etwas schärfer prüfen, wenn man mit Hilfe der Rudolphischen Formel

$$\frac{\gamma^2}{\sqrt{v}\,(1-\gamma)} = k$$

die Konzentration der einzelnen Ionen für gleichkonzentrierte rein wässerige Lösungen berechnet. Es müssen die so berechneten Ionenkonzentrationen mit den der gemischten Lösung eigentümlichen sehr angenähert übereinstimmen, da nach der Theorie der isohydrischen Lösungen die beiden gleich stark dissoziierten Salze sich in ihrem Dissoziationsgrade wechselseitig nicht wesentlich beeinflussen können.

Das hat sich denn auch nach den von Hopfgartner[2]) durchgeführten Berechnungen vortrefflich bestätigt:

N_J	N_{Cl}	$\frac{N_J}{N_{Cl}}$ gefunden	berechnet
0·000192	0·000193	0·995	1·025
0·000328	0·0004666	0·703	0·740
0·0002286	0·0004573	0·500	0·523
0·000111	0·000228	0·487	0·557

Unter „berechnet" sind die mit Hilfe der Rudolphischen Formel berechneten Verhältnisse der Ionenkonzentrationen verzeichnet: dieselben stimmen mit den aus

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 3, 498 (1897).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 115 (1898).

den übergeführten Mengen hergeleiteten Verhältnissen der Ionenkonzentrationen sehr angenähert überein.

Mannigfaltiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn die beiden verschiedenen Ionen der gemischten Elektrolyte verschiedene Beweglichkeiten haben. Es muß dann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{u_1 C_1}{u_2 C_2} \text{ oder } \frac{C_1}{C_2} = \frac{N_1 u_2}{N_2 u_1}$$

sein. Hopfgartner[1]) bestimmte die Wanderung der Kationen in Lösungen, welche Salzsäure und Kochsalz in verschiedenen Mengenverhältnissen enthielten. Es ist bei der großen Beweglichkeit der Wasserstoffionen von vornherein zu erwarten, daß dieselben in stärkerem Maße an der Stromleitung teilnehmen, also auch in größerer Menge zu der Kathode übergeführt werden als die sehr viel weniger beweglichen Natriumionen. Hopfgartner fand nun zunächst, daß in der Tat sowohl die Wasserstoffionen als die Natriumionen zur Kathode wandern. Berechnet man wieder nach der obigen Formel das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen und der Natriumionen aus der zur Kathode von jeder Ionenart übergeführten Anzahl und vergleicht dasselbe mit dem nach der Rudolphischen Formel auf rein wässerige Lösungen bezüglichen Verhältnis der Ionenkonzentrationen, so erhält man nach Hopfgartner, wenn man mit Kohlrausch:

$$u_2 = 290 \text{ und } u_1 = 41$$

setzt:

Zusammensetzung der Lösung	$\frac{C_1}{C_2}$ gefunden	$\frac{C_1}{C_2}$ berechnet
1 Vol. $\frac{1}{1}$ norm. H Cl-Lösung		
+ 1 „ $\frac{1}{1}$ „ Na Cl-Lösung . . .	0·8000	0·8271
4 „ $\frac{1}{1}$ „ H Cl-Lösung		
+ 1 „ $\frac{1}{1}$ „ Na Cl-Lösung . . .	0·2222	0·2322
9 „ $\frac{1}{1}$ „ H Cl-Lösung . . .		
+ 1 „ $\frac{1}{1}$ „ Na Cl-Lösung . . .	0·1069	0·1125
1 „ $\frac{1}{1}$ „ H Cl-Lösung		
+ 9 „ $\frac{1}{1}$ „ Na Cl-Lösung . . .	6·6976	6·551

Es haben sich also mit großer Annäherung die theoretisch vorausgesehenen Resultate ergeben.

Zu ganz analogen Resultaten wurde Hoffmeister[2]) durch die Messung der Überführung der Silberionen und der Wasserstoffionen in gemischten Lösungen von Silbernitrat und Salpetersäure geführt. Nur vervollständigte Hoffmeister die Messungen insofern, als er für jede gemischte Lösung das Leitvermögen bei derselben Temperatur bestimmte, bei welcher die Lösung elektrolysiert wurde. Er war dadurch in den Stand gesetzt, mit Hilfe der Formel:

$$N_k = u\, C_k \frac{J}{k}$$

oder:

$$C_k = \frac{N_k \times k}{u\, J}$$

die Konzentration für jede einzelne Art der an der Stromleitung teilnehmenden Kationen zu berechnen, wobei in erster Annäherung für u die auf unendlich verdünnte Lösungen bezüglichen Beweglichkeiten eingesetzt wurden.

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 27, 345 (1898).

Die Größe N_k ist aus den Daten des Überführungsversuches unmittelbar zu berechnen, denn wenn während der t Sekunden des Stromschlusses c *gr* von dem Kation von der Anode zu der Kathode übergeführt worden sind, so ist

$$N_k = \frac{c}{M.t}$$

wenn M das Atomgewicht des betreffenden Kationes bezeichnet. Sind ferner in dem von demselben Strome durchflossenen Silbervoltameter a *gr* Silber abgeschieden worden, so ist

$$J = \frac{a}{0 \cdot 011175\ t}$$

Es wurden die nach der obigen Formel berechneten Werte für die Konzentrationen der Ionen mit dem auf gleich konzentrierte, rein wässerige Lösungen bezüglichen Konzentrationen verglichen, wie sie sich aus der Rudolphischen Formel ergeben. Die letzteren Werte sind nachstehend unter „berechnet" zusammengestellt, während unter „gefunden" die aus den übergeführten Mengen sich ergebenden Werte für die Konzentration der Ionen tabelliert sind.

Es wurden fünf Mischungen untersucht:

1. 1 Vol. $\frac{1}{1}$ norm. $Ag\,NO_3$-Lösung + 1 Vol. $\frac{1}{1}$ norm. Salpetersäure
2. 1 „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ + 4 „ $\frac{1}{1}$ „ „
3. 1 „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ + 9 „ $\frac{1}{1}$ „ „
4. 4 „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ + 1 „ $\frac{1}{1}$ „ „
5. 9 „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ + 1 „ $\frac{1}{1}$ „ „

Bezeichnen wir mit V das Volum der Lösung, das 1 Grammolekulargewicht des betreffenden Elektrolyten aufgelöst enthält, so lassen sich die Resultate der Versuche von Hoffmeister in folgender Tabelle vereinigen:

V	C_{Ag}		C_H	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
2	0·3315	0·3465	0·4044	0·4414
5	0·113	0·153	0·131	0·184
10	0·066	0·081	0·061	0·094
1·25	0·531	0·523	0·686	0·688
1·11	0·575	0·579	0·760	0·768

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß sich der Dissoziationszustand sowohl der Salpetersäure als des Silbernitrates nicht wesentlich ändert, solange sie in der gemischten Lösung im Überschuß vorhanden sind. Dagegen geht der Dissoziationsgrad der beiden Elektrolyte zurück, so wie der zweite ihnen beigemengte Elektrolyt im Überschuß ist. Auch das steht mit der Theorie der isohydrischen Lösungen in vollkommenem Einklang.

Nach unseren theoretischen Betrachtungen ist die Teilnahme eines Ion an der Stromleitung nicht nur durch seine Beweglichkeit, sondern auch durch seine Konzentration bedingt. Es kann also sehr wohl der Fall eintreten, daß ein sehr bewegliches Ion an dem Transport der Elektrizität in einer gemischten Lösung nur in ganz untergeordnetem Maße beteiligt ist, wenn seine Konzentration eine geringe ist. Mischt man z. B. die schwach dissoziierte Essigsäure mit dem stark dissoziierten Natriumazetat, so muß gemäß der Theorie die Konzentration der Wasserstoffionen nahezu auf Null herabsinken, während sich die Konzentration der Natriumionen nur unwesentlich ändern könnte. Die Stromleitung in einer solchen Mischung müßte also fast ausschließlich durch die Natriumionen bewerkstelligt werden, während sich die Essigsäure dem Strome gegenüber passiv verhalten müßte.

Hoffmeister hat fünf Mischungen von Natriumazetat und Essigsäure bezüglich der Wanderung der Ionen untersucht, und zwar war die Zusammensetzung dieser Gemische die folgende:

1. 1 Vol. $\frac{1}{1}$ norm. $NaC_2H_3O_2$-Lösung + 1 Vol. $\frac{1}{1}$ norm. $C_2H_4O_2$
2. 1 „ „ „ „ „ + 4 „ „ „ „
3. 1 „ „ „ „ „ + 9 „ „ „ „
4. 4 „ „ „ „ „ + 1 „ „ „ „
5. 9 „ „ „ „ „ + 1 „ „ „ „

Es ergab sich zunächst für sämtliche Mischungen, daß die Wasserstoffionen ruhten, die Essigsäure hatte also, wie wir erwartet haben, an der Stromleitung keinen Anteil genommen. Vergleicht man die nach der vorstehenden Formel berechneten Konzentrationen der Natriumionen mit den aus den Leitvermögen gleich konzentrierter rein wässeriger Natriumazetatlösungen hergeleiteten Werten, so ergibt sich:

V	C_{Na} gefunden aus der übergeführten Menge	C_{Na} berechnet aus dem Leitvermögen
2	0·352	0·323
5	0·142	0·150
10	0·087	0·081
1·25	0·441	0·464
1·11	0·516	0·505

Der Dissoziationszustand dieses Salzes hat sich also, wie die Theorie voraussehen ließ, durch die Beimengung von Essigsäure nicht wesentlich verändert.

Daß sowohl die Versuche von Hopfgartner als die von Hoffmeister nur eine angenäherte Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Ionenkonzentrationen ergeben haben, kann uns nicht wundernehmen. Es wurde für die Beweglichkeit der fraglichen Ionen immer einfach die auf unendliche Verdünnung bezügliche Beweglichkeit eingesetzt, während wir jetzt wissen, daß die Beweglichkeit in verschieden konzentrierten Lösungen verschieden ist. Ferner gibt aus eben diesem Grunde der mit Hilfe der Rudolphischen Formel berechnete Bruch $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ kein zuverlässiges Maß für den Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten.

Es handelte sich aber bei diesen Versuchen mehr darum, die Erscheinung der Stromleitung in gemischten Lösungen in großen Umrissen kennen zu lernen, als die Konzentration der Ionen genau zu bestimmen. Zu dem letzteren Zwecke sind Überführungsversuche überhaupt ganz ungeeignet, da sie mit viel zu großen Fehlerquellen zu kämpfen haben. Eine genauere Berechnung der besprochenen Versuche hätte daher auch nur wenig Wert. Die Frage nach dem Anteil der einzelnen Elektrolyte an der Stromleitung in einer gemischten Lösung haben dieselben jedenfalls zugunsten der unseren ganzen theoretischen Betrachtungen zugrunde liegenden Anschauungen entschieden.

Wir können nunmehr auch die Frage beantworten, in welchem Ausmaße das Wasser bei dem Stromdurchgang durch die wässerigen Lösungen der Elektrolyte an dem Transport der Elektrizität beteiligt ist.

Die Beweglichkeiten der Ionen des Wassers sind allerdings sehr groß, allein alle Beobachtungen stimmen darin überein, daß die Konzentration dieser Ionen nur eine minimale sein kann. Den zuverlässigsten Wert für den Dissoziationsgrad des Wassers verdanken wir den Messungen von Löwenherz.[1]) Derselbe bediente

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 20, 283 (1896).

sich einer elektrometrischen Methode, auf deren Theorie wir in einem späteren Zusammenhange ausführlich zurückkommen werden. Nach diesen Messungen ist γ, d. h. der Dissoziationsgrad des Wassers gleich

$$1{\cdot}187 \times 10^{-7}$$

Daß das Wasser einer elektrolytischen Dissoziation in Wasserstoffionen und Hydroxylionen unterliegt, kann demnach nicht bezweifelt werden. Die geringe Konzentration dieser Ionen führt aber zu dem Schluß, daß in nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen die Teilnahme des Wassers an der Stromleitung nur eine ganz untergeordnete sein kann. Dazu kommt noch, daß nach der Theorie der isohydrischen Lösungen Säuren und Basen den Dissoziationsgrad des Wassers bedeutend zurückdrängen müssen, so daß die Anteilnahme desselben an der Stromleitung ganz und gar nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

In Lösungen von minimaler Konzentration ist es allerdings nicht ausgeschlossen, daß das Wasser sich merklich an der Stromleitung beteiligt.

Faraday[1]) teilte ein Glasgefäß durch ein nicht ganz bis zum Boden reichendes Glimmerblättchen in zwei Abteilungen. Das Gefäß wurde mit einer Lösung von Magnesiumsulfat gefüllt und über dieselbe auf der einen Seite des Glimmerblättchens Wasser geschichtet. Die Salzlösung enthielt die Anode, das Wasser die Kathode. Leitete man durch den so beschickten Apparat den Strom, so schied sich an der Anode Sauerstoff und Schwefelsäure ab, während sich an der Grenzfläche des Wassers und der Salzlösung feine Wölkchen von Magnesiumhydroxyd bildeten. Diese Erscheinung ist von verschiedenen Experimentatoren bestätigt worden und besonders Zahn[2]) hat gezeigt, daß sich bei der Übereinanderschichtung zweier sehr verschieden konzentrierter Lösungen desselben Salzes für die Salze des Magnesium, Calcium, Kupfer, Barium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan und Zink das feste Hydroxyd an der Grenzfläche abscheidet, während für die Salze, deren Kationen lösliche Hydroxyde bilden, mittels Methylorange die Entstehung einer basischen Verbindung an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnte.

G. Wiedemann glaubte, diese Erscheinung durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in den verschieden konzentrierten Lösungen erklären zu können. Dagegen wäre zu bemerken, daß dann bei Chlorkalium die Erscheinung ausbleiben müßte, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dieses Salzes von der Konzentration der Lösungen unabhängig ist. Bei der Ausführung des Faradayschen Versuches mit den Lösungen von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Silbernitrat müßte an der Grenzfläche der verschieden konzentrierten Lösungen Säure entstehen, da die Anionen dieser Salze in verdünnten Lösungen schneller wandern als in konzentrierten. Allein auch hier entstehen die Basen. Die Erscheinung läßt sich ungezwungen nur dadurch erklären, daß in den sehr verdünnten Lösungen das Wasser merklich an der Stromleitung teilnimmt. Dadurch werden an die Grenzfläche der beiden Lösungen außer den Anionen des Salzes auch Hydroxylionen herangeführt, die sich mit einem Teile der aus der konzentrierten Lösung zugewanderten Kationen zu dem Hydroxyd vereinigen.

Die mathematische Beschreibung der Vorgänge bei der Stromleitung in einer gemischten Lösung, welche beliebig viele binäre Elektrolyte aufgelöst enthält, läßt sich ohne alle Schwierigkeit durchführen.

Wir nehmen mit Planck[3]) an, die Konzentrationen der einzelnen positiven Ionen seien:

$$C_1, C_2, C_3 \ldots\ldots C_n$$

[1]) Exp. Res. Ser. 5, § 494 (1833).
[2]) Wiedemann, Annalen 48, 606 (1893).
[3]) Ibid. 39, 161 (1890).

und die der negativ geladenen Ionen:

$$c_1, c_2, c_3 \ldots\ldots c_n$$

Es muß dann:

$$\Sigma C = \Sigma c$$

sein. Um das Problem in voller Allgemeinheit zu diskutieren, nehmen wir an, daß die Konzentrationen der Ionen Funktionen der Koordinaten sind, daß also die Lösung von Schicht zu Schicht eine andere Konzentration hat. Es wirken demnach auf die Ionen nicht nur elektrische, sondern infolge der Konzentrationsunterschiede auch osmotische Kräfte. Die osmotische Kraft, die auf jedes einzelne Kation in der Richtung der positiven x wirkt, ist nach früheren Auseinandersetzungen gegeben durch die Formel:

$$-\frac{RT}{C_1}\frac{dC_1}{dx}, \quad -\frac{RT}{C_2}\frac{dC_2}{dx}, \quad -\frac{RT}{C_3}\frac{dC_3}{dx} \text{ etc.}$$

Die auf jedes einzelne Ion wirkende elektrische Kraft beträgt:

$$\mp \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

wenn ε wieder die jedem einwertigen Ion eigentümliche elektrostatische Ladung, ψ das Potential der gesamten freien Elektrizität bezeichnet. Es wirkt mithin auf jedes positiv geladene Ion die treibende Kraft:

$$-\frac{RT}{C}\frac{dC}{dx} - \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

auf jedes negativ geladene Ion hingegen die treibende Kraft:

$$-\frac{RT}{c}\frac{dc}{dx} + \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

Bezeichnen wir die Beweglichkeiten der positiven Ionen mit

$$U_1, U_2, U_3 \ldots\ldots U_n$$

die der negativen Ionen mit

$$V_1, V_2, V_3 \ldots\ldots V_n$$

so wird die Anzahl positiver Ionen erster Art, die während der Zeit dt durch den Querschnitt q der Lösung wandert, gegeben durch den Ausdruck:

$$-U_1 \left[RT \frac{dC_1}{dx} + \varepsilon C_1 \frac{d\psi}{dx}\right] q\,dt$$

Für die Anzahl der negativen Ionen erster Art, die während derselben Zeit den Querschnitt durchwandert, erhalten wir:

$$-V_1 \left[RT \frac{dc_1}{dx} - \varepsilon c_1 \frac{d\psi}{dx}\right] q\,dt$$

Durch Addition sämtlicher derart gebildeter Ausdrücke für die einzelnen Ionen erhalten wir die Gesamtanzahl der durch den Querschnitt q während der Zeit dt wandernden Ionen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$U_1 C_1 + U_2 C_2 + U_3 C_3 + \ldots\ldots + U_n C_n = K$$
$$V_1 c_1 + V_2 c_2 + V_3 c_3 + \ldots\ldots + V_n c_n = A$$

so ergibt sich für diese Gesamtanzahl:

$$N_x\, q\, dt = -\left[RT \frac{d(K+A)}{dx} + \varepsilon (K - A) \frac{d\psi}{dx}\right] q\,dt$$

wenn N_x die Anzahl der Ionen bezeichnet, die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passiert.

Gemäß dem Faradayschen Gesetz nimmt jedes positive Ion die Ladung $+\varepsilon$, jedes negative Ion die Ladung $-\varepsilon$ mit sich; die Gesamtmenge der durch die Ionen mitgeführten Elektrizität beträgt demnach:

$$-\varepsilon\left[RT\frac{d(K-A)}{dx}+\varepsilon(K+A)\frac{d\psi}{dx}\right]q\,dt$$

so daß wir für die Stromdichte in der Richtung der x, d. h. für die während der Zeiteinheit die Querschnitteinheit des Elektrolyten in der Richtung des positiven x passierende Elektrizitätsmenge erhalten:

$$I_x=-\varepsilon\left[RT\frac{d(K-A)}{dx}+\varepsilon(K+A)\frac{d\psi}{dx}\right]$$

ein Ausdruck, dem wir die Form geben können:

$$\frac{I_x}{\varepsilon^2(K+A)}=-\frac{d\psi}{dx}-\frac{RT}{\varepsilon(K+A)}\frac{d(K-A)}{dx}$$

Vergleichen wir diese Formel mit dem Ausdruck für das Ohmsche Gesetz:

$$\frac{\text{Stromdichte}}{\text{Leitvermögen}}=\text{Potentialgefälle}$$

so ergibt sich zunächst, daß das Leitvermögen (k) der Lösung zu setzen ist

$$k=\varepsilon^2(K+A)$$

d. h. wir erhalten eine neue Modifikation des Gesetzes von Kohlrausch. Wir müssen aus unserer Formel den weiteren Schluß ziehen, daß in einer ungleichmäßig konzentrierten Lösung außer dem Potentialgefälle der freien Elektrizität noch eine weitere elektromotorische Kraft wirksam ist, auf die wir in der Folge ausführlich zurückkommen werden.

Die Anzahl der während der Zeit dt in das Raumelement

$$d\tau=dx\,dy\,dz$$

eintretenden Ionen läßt sich leicht durch die folgende Überlegung ermitteln.

Wir denken uns ein rechtwinkliges Parallelepipedon, dessen Kanten den drei Koordinatenaxen parallel sein mögen. Die Länge der Kanten betrage dx, beziehlich dy, beziehlich dz. Durch die in der yz-Ebene liegende Seitenfläche dy dz treten in der Richtung der positiven x während der Zeiteinheit:

$$-U_1\left[RT\frac{dC_1}{dx}+\varepsilon C_1\frac{d\psi}{dx}\right]dy\,dz$$

positive Ionen der ersten Art in das Raumelement ein. Während derselben Zeit verlassen aber:

$$-U_1\left[RT\frac{dC_1}{dx}+RT\frac{d.}{dx}\left(\frac{dC_1}{dx}\right)dx+\varepsilon C_1\frac{d\psi}{dx}+\varepsilon\frac{d.}{dx}\left(C_1\frac{d\psi}{dx}\right)dx\right]dy\,dz$$

positive Ionen derselben Art das Raumelement durch die um dx entfernte Seitenfläche dy dz, falls die Lösung so verdünnt ist, daß wir die Beweglichkeit der Ionen als konstant betrachten können. Die Differenz dieser beiden Werte:

$$U_1\left[RT\frac{d^2C_1}{dx^2}+\varepsilon\frac{d.}{dx}\left(C_1\frac{d\psi}{dx}\right)\right]dx\,dy\,dz=\frac{dC_1}{dt}dx\,dy\,dz$$

gibt also die Anzahl der in das Raumelement in Richtung der positiven x eintretenden positiven Ionen der ersten Art.

Durch analoge Betrachtungen erhalten wir für die negativen Ionen der ersten Art:

$$\frac{d c_1}{d t} = V_1 \left[R T \frac{d^2 c_1}{d x^2} - \varepsilon \frac{d.}{d x} \left(c_1 \frac{d \psi}{d x} \right) \right]$$

Bezeichnen wir die Raumdichte der Elektrizität mit ς, so wird:

$$\frac{d \varsigma}{d t} = \varepsilon \left[\Sigma \frac{d C}{d t} - \Sigma \frac{d c}{d t} \right]$$

Das gibt, wenn wir für sämtliche Arten der Ionen die Ausdrücke $\frac{dC}{dt}$ beziehlich $\frac{dc}{dt}$ bilden und dieselben summieren unter Benützung unserer früheren Bezeichnungsweise:

$$\frac{d \varsigma}{d t} = \varepsilon R T \frac{d^2 (K - A)}{d t^2} + \varepsilon^2 \frac{d.}{d x} \left[(K + A) \frac{d \psi}{d x} \right]$$

Der Ladungsvorgang und die damit verbundene zeitliche Änderung der Raumdichte der Elektrizität wird nun sehr schnell verlaufen, so daß wir während der Ladungsperiode die Konzentration der Ionen sehr angenähert als konstant betrachten können. Ist der Ladungsvorgang abgelaufen, so ist $\frac{d \varsigma}{d t} = 0$, so daß wir erhalten:

$$\frac{R T}{\varepsilon} \frac{d^2 (K - A)}{d x} + \frac{d.}{d x} \left[(K + A) \frac{d \psi}{d x} \right] = 0$$

Daraus ergibt sich durch Integration:

$$\frac{R T}{\varepsilon} \frac{d (K - A)}{d x} + (K + A) \frac{d \psi}{d x} = f(t)$$

Nun ist aber:

$$\frac{J}{\varepsilon^2} = - \frac{R T}{\varepsilon} \frac{d (K - A)}{d x} - (K + A) \frac{d \psi}{d x}$$

wir erhalten demnach:

$$f(t) = - \frac{J}{\varepsilon^2}$$

und:

$$\frac{R T}{\varepsilon} \frac{d (K - A)}{d x} + (K + A) \frac{d \psi}{d x} + \frac{J}{\varepsilon^2} = 0$$

oder für den stromlosen Zustand:

$$\frac{R T}{\varepsilon} \frac{d (K - A)}{d x} + (K + A) \frac{d \psi}{d x} = 0$$

Haben wir in der Lösung nur einen binären Elektrolyten und halten wir an der Annahme fest, daß die Lösung genügend verdünnt sei, um die Beweglichkeit der Ionen als von der Konzentration, also auch von x unabhängig betrachten zu können, so wird, da:

$$K = U C \text{ und } A = V c = V C$$

ist:

$$- \frac{d \psi}{d x} = \frac{R T}{\varepsilon} \frac{U - V}{U + V} \frac{1}{C} \frac{d C}{d x}$$

Setzen wir diesen Wert in die Bewegungsgleichung ein, so wird:

$$\frac{d C}{d t} = R T \frac{2 U V}{U + V} \frac{d^2 C}{d x^2}$$

Für die im stromlosen Zustande während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes wandernde Ionenmenge ergibt sich:

$$N_x = -\left[RT\,(U+V)\,\frac{dC}{dx} + \varepsilon C\,(U-V)\,\frac{d\psi}{dx}\right]$$

d. h. unter Benützung des soeben für $\frac{d\psi}{dx}$ gefundenen Wertes:

$$N_x = -\;RT\,\frac{4UV}{U+V}\,\frac{dC}{dx}$$

das ist die schon früher abgeleitete Nernstsche Formel für den Diffusionskoeffizienten.

Auf eine merkwürdige von Nernst und Riesenfeld[1]) aufgedeckte Erscheinung müssen wir am Schluß dieser Erörterungen noch hinweisen.

Denken wir uns zwei ineinander begrenzt lösliche Flüssigkeiten wie Wasser und mit Wasser gesättigtes Phenol übereinander geschichtet. In beiden sei derselbe Elektrolyt gelöst. Die Überführungszahl des Kation dieses Elektrolyten betrage in dem einen Medium w_1, in dem andern w_2; dann sind die Überführungszahlen des Anion in den beiden Medien $1 - w_1$, beziehlich $1 - w_2$.

Es läßt sich nun zeigen, daß an der Trennungsfläche der beiden Lösungen keine Abscheidung der Ionen, sondern nur eine Konzentrationsänderung des gelösten Elektrolyten eintreten kann. Es mögen die Konzentrationen des gelösten Elektrolyten in den beiden Medien in der Entfernung x_1, beziehlich x_2 von der Trennungsfläche c_1, beziehlich c_2 betragen. Die Stromdichte sei i. Auf jedes Kation wirkt die treibende Kraft

$$-\,\varepsilon\,\frac{d\psi}{dx}$$

Die Anzahl der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Kationen beträgt demnach:

$$-\,U_1 c_1 \varepsilon\,\frac{d\psi}{dx_1}$$

und die der Anionen:

$$+\,V_1 c_1 \varepsilon\,\frac{d\psi}{dx_1}$$

für das erste Medium. Die Stromdichte ist also:

$$i = \varepsilon^2 c_1\,(U_1 + V_1)\,\frac{d\psi}{dx_1}$$

und mithin

$$\frac{d\psi}{dx_1} = \frac{i}{\varepsilon^2 c_1\,(U_1+V_1)}$$

Die Anzahl der Kationen, die durch den Querschnitt q in dem ersten Medium nach der Trennungsfläche hingeführt werden, beträgt demnach:

$$-\,\frac{U_1 i}{\varepsilon\,(U_1+V_1)} = -\,\frac{w_1}{\varepsilon}\,i$$

In dem zweiten Medium werden während derselben Zeit

$$-\,\frac{w_2}{\varepsilon}\,i$$

[1]) Drude, Annalen 8, 600 (1902).

ationen von der Trennungsfläche hinweggeführt, so daß im ganzen die Lösung an r Trennungsfläche der beiden Medien um:

$$\frac{w_1 - w_2}{\varepsilon} J$$

ationen und ebensoviele Anionen konzentrierter wird, es muß also die Lösung in er Nähe der Trennungsfläche um ebensoviele Äquivalente des gelösten Elektrolyten onzentrierter werden.

Infolge dieser Konzentrationsvergrößerung tritt nun aber eine Diffusion ein, ie zu einem stationären Zustand führen muß. Derselbe ist erreicht, wenn während er Zeiteinheit der Strom genau soviele Äquivalente des gelösten Elektrolyten zu der Trennungsfläche hinführt, als durch die Diffusion hinweggeführt werden. Bezeichnen wir die Diffusionskoeffizienten des gelösten Elektrolyten in den beiden Medien mit D_1, beziehungsweise D_2, so muß für den stationären Zustand an der Trennungsfläche der beiden Medien die Bedingungsgleichung erfüllt sein:

$$\frac{J(w_1 - w_2)}{\varepsilon} = -q\left[D_1\left(\frac{\partial c_1}{\partial x_1}\right)_{x_1=o} + D_2\left(\frac{\partial c_2}{\partial x_2}\right)_{x_2=o}\right]$$

Für $x_1 = \infty$ muß $\frac{\partial c_1}{\partial x_1} = o$ und ebenso für $x_2 = \infty$ muß $\frac{\partial c_2}{\partial x_2} = o$ sein, da in großer Entfernung von der Trennungsfläche der beiden Medien keine Diffusion stattfindet. Die Konzentrationen des Elektrolyten an der Trennungsfläche mögen betragen

$$\overline{c_1} \text{ für } x_1 = o \text{ und } \overline{c_2} \text{ für } x_2 = o$$

Es muß sich ferner an der Trennungsfläche stets ein Verteilungsgleichgewicht des gelösten Elektrolyten zwischen den beiden Medien herstellen, es muß also

$$\frac{\overline{c_1}}{\overline{c_2}} = k$$

sein, wo k eine von den Konzentrationen unabhängige Funktion des Druckes und der Temperatur bezeichnet, die mithin für konstanten Druck und konstante Temperatur als eine Konstante zu behandeln ist.

Wir setzen ferner:

$$\overline{m_1} = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x_1} \text{ und } \overline{m_2} = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x_2}$$

Es muß dann, da sich das Verteilungsgleichgewicht des gelösten Elektrolyten zwischen den beiden Medien schnell herstellt,

$$\frac{\overline{m_1}}{\overline{m_2}} = \text{const.}$$

sein. Ist ferner die Stromintensität I konstant, so ist gemäß der Bedingungsgleichung für den stationären Zustand auch die Summe $\overline{m_1} + \overline{m_2}$ eine Konstante. Demnach sind $\overline{m_1}$ und $\overline{m_2}$ von der Zeit unabhängig.

Die Differenzialgleichung für die Diffusion ist nach den obigen Auseinandersetzungen:

$$\frac{\partial c_1}{d t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2}$$

d zwar ist für Lösungen, die so verdünnt sind, daß den Ionen in denselben konstante Beweglichkeiten zugeschrieben werden können, D_1 eine Konstante.

Durch Differentiation dieser Gleichung nach x_1 erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial t\,\partial x_1} = D_1 \frac{\partial^3 c_1}{\partial x_1^3}$$

oder

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x_1^2}$$

und zwar ist diese Differentialgleichung zu integrieren unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen, daß für

$$x_1 = 0 \qquad m_1 = \overline{m}_1$$

ist und für

$$x_1 = \infty \qquad m_1 = 0$$

ist.

Das Integral dieser Gleichung ist:

$$m_1 = \frac{\overline{m}_1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\xi_1}^{\infty} e^{-\zeta^2}\, d\zeta = \overline{m}_1\, F(\xi_1)$$

$$\xi_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}$$

Ferner ergibt sich:

$$-\frac{1}{D_1}\int\limits_{x_1}^{\infty} m_1\, dx_1 = \int\limits_{x_1}^{\infty} \frac{\partial c_1}{\partial x_1}\, dx_1$$

oder:

$$c_1 - c_1^0 = \frac{1}{D_1}\int\limits_{x_1}^{\infty} m_1\, dx_1 = \frac{\overline{m}_1}{D_1}\int\limits_{x_1}^{\infty} F(\xi_1)\, dx_1$$

oder da:

$$dx_1 = 2\sqrt{D_1 t}\, d\xi_1$$

ist:

$$c_1 - c_1^0 = 2\,\overline{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}}\; f\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right)$$

wo

$$f(\xi_1) = \int\limits_{\xi_1}^{\infty} F(\xi_1)\, d\xi_1$$

gesetzt ist.

c_1^0 gibt die Konzentration des gelösten Elektrolyten in sehr großer Entfernung von der Trennungsfläche der beiden Medien, d. h. die ursprüngliche Konzentration des Elektrolyten in dem ersten Medium. Man überzeugt sich leicht durch Ausführung der Differentiation, daß:

$$f(\xi_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\, e^{-\xi_1^2} - \xi_1\, F(\xi_1)$$

ist. Also an der Trennungsfläche der beiden Medien, wo

$$x_1 = 0 \text{ und } \xi_1 = 0$$

wird, ist

$$f(0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

so daß wir erhalten:

$$\overline{c}_1 - \overline{c}_1^0 = \overline{m}_1 \sqrt{\frac{t}{\pi D_1}}$$

und dem entsprechend für das zweite Medium:

$$\overline{c_2} - \overline{c_2}^0 = \overline{m_2} \sqrt{\frac{t}{\pi D_2}}$$

Sind die ursprünglichen Konzentrationen des Elektrolyten in den beiden Medien so bemessen, daß sie dem Teilungsgleichgewicht entsprechen, so ist:

$$\frac{\overline{c_1}}{\overline{c_2}} = \frac{c_1^0}{c_2^0} = k$$

also auch:

$$\frac{\overline{c_1} - c_1^0}{\overline{c_2} - c_2^0} = k = \frac{\overline{m_1}}{\overline{m_2}} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$$

oder:

$$\frac{\overline{m_1}}{\overline{m_2}} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

Es ist durch diese Formeln die Möglichkeit gegeben, die Differenz der Überführungszahlen des Kation desselben Elektrolyten in den beiden Medien zu bestimmen. Ist

$$k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

groß gegen 1, was z. B. für die Verteilung von Kaliumjodid zwischen Wasser und mit Wasser gesättigtem Phenol zutrifft, so ist $\overline{m_2}$ klein gegen $\overline{m_1}$, die ganze Konzentrationsverschiebung wird sich dann im wesentlichen auf das erste Medium beschränken.

Riesenfeld[1]) hat auf diesem Wege die Überführungszahl des Jod für in Phenol gelöstes Kaliumjodid durch Analyse der wässerigen Schicht vor und nach dem Stromdurchgange ermittelt.

Ist die Stromintensität gleich ε, so tritt an der der Kathode zugewendeten Schicht der Lösung eine Konzentrationszunahme von

$$w_2 - w_1$$

Äquivalenten des Elektrolyten ein. Die die Kathode bespülende Lösung wird gleichzeitig um $1 - w_1$ Äquivalente des Elektrolyten ärmer, im ganzen müssen also:

$$1 - w_1 - (w_2 - w_1) = 1 - w_2$$

Äquivalente des Elektrolyten aus der die Kathode bespülenden Lösung verschwunden sein. Das ist aber nichts anderes als die Überführungszahl des Anion in dem zweiten Medium.

Es ergaben sich so für die Überführungszahlen des Kation der nachbenannten in Phenol gelösten Elektrolyte:

	w_k
Kaliumjodid	0·809
Kaliumbromid	0·804
Kaliumchlorid	0·808
Lithiumchlorid	0·771

Die Überführungszahlen erwiesen sich als von der Konzentration nahezu unabhängig, was allerdings bei der Ableitung der Formeln vorausgesetzt worden ist.

[1]) Drude, Annalen 8, 609 (1902).

III. Abschnitt.

Die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen.

Das Gesetz von Joule.

Wenn ein elektrischer Strom ein System von Leitern durchfließt, so wird durch die Arbeit, welche bei der Überwindung des Leitungswiderstandes geleistet werden muß, sowie durch andere Arbeitsleistungen, die dem Strome noch etwa auferlegt werden, elektrische Energie verbraucht.

Der allgemeine Ausdruck für die elektrische Energie läßt sich nun leicht durch folgende Betrachtung ermitteln. Es seien die beiden Elektrizitätsmengen $+ e_1$ und $+ e_2$ gegeben. Dieselben mögen sich in Luft in der Entfernung r voneinander befinden. Nach dem Coulombschen Gesetz üben sie dann die Kraft

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

aufeinander aus. Die Elektrizitätsmenge e_2 liege fest im Raume; bei einer Bewegung der Elektrizitätsmenge e_1 um die unendlich kleine Wegstrecke dr in der Richtung der Kraft F wird dann die Arbeit geleistet:

$$dA = F\,dr = \frac{e_1 e_2}{r^2}\,dr = -\,e_1 \frac{d}{dr}\left(\frac{e_2}{r}\right) dr$$

Nun ist aber, wie wir bereits wissen, $\frac{e_2}{r}$ nichts anderes als das Potential der Elektrizitätsmenge e_2 in dem Punkte, in welchem sich die Ladung e_1 befindet. Bezeichnen wir das Potential mit ψ, so erhalten wir demnach:

$$dA = -\,e_1 \frac{d\psi}{dr}\,dr$$

und für die Arbeit, die bei der Bewegung der Elektrizitätsmenge e_1 von dem Punkte $r = r_1$ bis zu dem Punkte $r = r_2$ geleistet wird:

$$A = -\,e_1 \int_{r_1}^{r_2} \frac{d\psi}{dr}\,dr = -\,e_1 (\psi_2 - \psi_1)$$

Nach dem Gesetz von der Konstanz der Energie repräsentiert nun aber jede Arbeitsleistung einen Energieverlust, es ist mithin nach unserem obigen Ausdruck potentielle elektrische Energie stets durch das Produkt aus einer Elektrizitätsmenge mal einem Potential gegeben. Fließt also ein Strom von der Intensität J durch eine

Strombahn, in der ihm keinerlei Arbeitsleistung außer der Überwindung des Leitungswiderstandes auferlegt wird, und zwischen deren Endpunkten die Potentialdifferenz Δ besteht, so erleidet er während der Zeiteinheit einen Verlust an elektrischer Energie im Betrage von

$$J\Delta$$

Nun ist aber Energie unzerstörbar. Die durch das Sinken des Potentiales längs der Strombahn scheinbar vernichtete Energie muß also in der Strombahn als eine andere Energieform wiedererscheinen, und zwar kann sie, da unserer Voraussetzung gemäß alle Arbeitsleistungen außer der Überwindung des Leitungswiderstandes ausgeschlossen sind, nur in Gestalt von Wärme auftreten. Der von dem Strome durchflossene Leiter wird sich also erwärmen, und zwar muß die von dem Leiter in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge der scheinbar verschwundenen elektrischen Energie äquivalent sein. Bezeichnen wir das Wärmeäquivalent der Energieeinheit mit α, so erhalten wir

$$W = \alpha J \Delta$$

wenn W die während der Zeiteinheit entwickelte, in Grammkalorien gemessene Wärmemenge bezeichnet. Es ist aber nach dem Ohmschen Gesetz für jeden homogenen Leiter

$$\Delta = J r$$

wenn r den Leitungswiderstand der Strombahn gibt. Wir erhalten demnach für die in einem homogenen Leiter während der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge

$$W = \alpha J \Delta = \alpha J^2 r \text{ cal.}$$

d. h. dieselbe ist dem Quadrat der Stromintensität und dem Widerstand der Strombahn proportional. Es ist das das sogenannte Joulesche Gesetz.

Wir haben schon früher gesehen, daß nach den klassischen Messungen von Joule das Wärmeäquivalent der Energieeinheit gleich

$$\frac{1}{419 \times 10^5} \text{ cal.}$$

ist, ganz unabhängig davon, welche Art von Energie in Wärme übergeführt wird. Diese Zahl bezieht sich auf mittlere Zimmertemperatur. Es muß aber wegen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur auch das Wärmeäquivalent der Energieeinheit mit der Temperatur veränderlich sein. Die genauesten bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Werte dieser wichtigen Konstante sind unstreitig die, welche wir Rowland verdanken. Die von diesem erhaltenen Resultate sind von W. S. Day[1]) einer Neuberechnung durch Reduktion der Temperaturbestimmungen auf das Normal-Wasserstoffthermometer unterzogen worden. Die von Day berechneten Werte für das in Erg gemessene Energieäquivalent einer Grammkalorie sind:

Temperatur	
6° C	$420{\cdot}4 \times 10^5$
10	419·7
15	418·9
20	418·3
25	417·7
30	417·3
35	417·4

[1]) Beibl. 22, 296 (1898).

Für die Temperatur des schmelzenden Eises hätten wir demnach das Wärmeäquivalent der Energieeinheit zu

$$\frac{1}{422 \times 10^5}$$

anzusetzen. Wir können mit Hilfe dieser Konstante das α leicht berechnen, wenn wir als Einheit der elektrischen Energie ein Volt-Ampere einführen. Diese Einheit ist gleich

$$10^8 \times 10^{-1} = 10^7 \text{ abs. E.}$$

das Wärmeäquivalent eines Volt-Ampere müßte demnach

$$\frac{10^7}{422 \times 10^5} = \frac{100}{422} = 0{\cdot}2369 \text{ cal.}$$

betragen. Das haben die Messungen von Fr. Weber,[1] Jahn[2]) und Dieterici[3]) in der Tat bestätigt.

Die Resultate der Versuche von Jahn waren:

Elektrische Energie (Volt-Amp.)	W	α
2·4689	0·58324 cal.	0·2362
0·79177	0·18719	0·2364
0·74739	0·17681	0·2365

Im Mittel dieser Messungen beträgt also das Wärmeäquivalent eines Volt-Ampere

$$\alpha = 0{\cdot}2364 \text{ cal.}$$

was mit dem berechneten Werte fast absolut übereinstimmt. Dieterici fand bei seinen Versuchen einen etwas kleineren Wert:

$$\alpha = 0{\cdot}2356 \text{ cal.}$$

der aber mit dem erwarteten Wärmeäquivalent auch noch hinreichend genau übereinstimmt.

Bei den Versuchen von Dieterici sowohl als bei denen von Jahn diente als Leiter ein in das Bunsensche Eiskalorimeter eingetauchter Platindraht. Das Gesetz muß aber natürlich für alle Leiter gelten, also auch für die Elektrolyte, nur muß bei den letzteren dafür Sorge getragen werden, daß der Strom keinerlei Arbeit außer der Überwindung des Leitungswiderstandes zu leisten hat. Man erreicht das sehr leicht dadurch, daß man die Elektroden aus dem in dem Elektrolyten enthaltenen Metall herstellt. Daß unter diesen Umständen das Joulesche Gesetz gleichfalls gilt, haben Joule[4]) und Becquerel[5]) mit großer Annäherung, Jahn[6]) mit voller Schärfe erwiesen. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen ergaben sich für α die folgenden Werte:

	α
Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden	0·2378
Zinksulfat zwischen Zinkelektroden	0·2365
Antimonchlorid zwischen Antimonelektroden . . .	0·2362

---

[1]) Wiedemann, Elektrizität **II**, 355
[2]) Wiedemann, Annalen **25**, 49 (1885); **37**, 414—415 (1889).
[3]) Ibid. **33**, 417 (1888).
[4]) Phil. Mag. **19**, 274 (1891).
[5]) Annales d. Chim. et de Phys. [3] **9**, 54 (1843).
[6]) Wiedemann, Annalen **25**, 49 (1885); **31**, 925 (1887).

Wärmeentwicklung bei gleichzeitiger Arbeitsleistung.

Notwendige, aber auch zureichende Bedingung für die Gültigkeit des Gesetzes ist, wie noch einmal hervorgehoben werden mag, die, daß der Strom außer der Überwindung des Leitungswiderstandes keinerlei Arbeit zu leisten hat. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muß die der jeweiligen Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge verschwinden.

Die Verhältnisse werden in besonders instruktiver Weise durch einen Versuch von Favre illustriert, dessen Zahlenresultate allerdings weniger genau sind, den wir aber doch wegen seiner Eleganz und Durchsichtigkeit besprechen wollen. Der berühmte französische Physiker bestimmte die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink in verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, zu:

18·682 Kal.

Vollzog er die Auflösung des Zink in einem Smeeschen Element, das aus einer amalgamierten Zinkplatte und einer platinierten Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure bestand, so fand er wieder für die der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink entsprechende Wärmeentwicklung:

18·674 Kal.

vorausgesetzt, daß er das Element durch einen kurzen dicken Kupferdraht von sehr geringem Leitungswiderstand schloß. Leitete er nun den Strom seines im Kalorimeter befindlichen Smeeschen Elementes mittels kurzer und dicker Drähte zu einem kleinen elektromagnetischen Motor, so ergab sich die während der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink entwickelte Wärmemenge zu

18·657 Kal.

so lange der Motor rotierte, ohne Arbeit zu leisten. Wurde dagegen an die Welle des Motors ein Gewicht angehängt, das derselbe heben mußte, so ergab sich ein Wärmedefizit: die Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink bedingte die Entwicklung von nur:

18·374 Kal.

während der Motor ein Gewicht von 131·24 *kg* einen Meter hoch gehoben hatte. Daraus ergibt sich das Wärmeäquivalent der in Kilogramm-Metern gemessenen Energieeinheit zu $\frac{1}{443}$ Kal., also wieder in ziemlich guter Übereinstimmung mit den früheren Angaben.

Hat der Strom chemische Arbeit zu leisten, indem er den von ihm durchflossenen Elektrolyten zersetzt, so muß die der zerlegten Menge entsprechende Zersetzungswärme verschwinden.

Nehmen wir an, der Strom habe die in einem Kalorimeter befindliche Zersetzungszelle während t-Sekunden durchflossen, die Stromintensität sei gleich J, die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gleich Δ gewesen, so würde die dem Jouleschen Gesetz entsprechende Wärmeentwicklung $\alpha J \Delta t$ Kal. betragen. Die durch den Strom zerlegte Menge des Elektrolyten ist der Intensität des ersteren proportional und wird BJt *gr* betragen, wenn B die während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit zerlegte Menge des Elektrolyten bezeichnet. Beträgt nun die Zersetzungswärme eines Grammolekulargewichtes derselben Verbindung x Kal., das Molekulargewicht des Elektrolyten M *gr*, so muß die in der Zersetzungszelle während des Stromdurchganges entwickelte Wärmemenge betragen:

$$W = t\left(\alpha J \Delta - \frac{x}{M} J B\right) \text{Kal.}$$

eine Gleichung, aus der sich x unmittelbar berechnen läßt. Auf diese Weise ermittelte Jahn[1]) die Zersetzungswärme des

		Nach Thomsen
Kupfersulfates . . .	— 57·43 Kal.	— 56 Kal.
Zinksulfates	— 106·02	— 106·09
Wassers	— 68·42	— 68·36

Die Werte stimmen mit den von Thomsen ermittelten vollkommen überein.

Derartige Versuche können unter Umständen wertvolle Aufschlüsse über die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse gelöster Verbindungen geben.

Wir haben früher gesehen, daß die Versuche von Daniell und Miller über die Elektrolyse gelöster Alkaliverbindungen am einfachsten in der Weise gedeutet werden können, daß sich zunächst die Alkalimetalle an der Kathode im elektrisch neutralen Zustande abscheiden und dann durch Zersetzung des Lösungswassers zur Bildung von Ätzalkalien unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung Anlaß geben. Ist dem wirklich so, dann müßte die Wärmeabsorption eine wesentlich andere sein, je nachdem man eine verdünnte Alkalilösung zwischen Platinelektroden oder unter Benützung einer Quecksilberkathode in dem Kalorimeter elektrolysierte. Denn während im ersteren Falle das Ätznatron an der Kathode unter entsprechender Wärmeentwicklung entsteht, müßte im letzteren Falle die Hauptmenge des abgeschiedenen Alkalimetalles durch Amalgamation der Einwirkung des Lösungswassers entzogen werden, es wäre daher bei Anwendung einer Quecksilberkathode ein viel bedeutenderer Wärmeverlust zu erwarten als bei Anwendung einer Platinkathode. Das haben Messungen von Jahn[2]) auch in der Tat erwiesen.

Bei der Elektrolyse normaler Natronlauge zwischen zwei Platinelektroden verschwanden während der Abscheidung eines Atomgewichtes Natrium

68·43 Kal. beziehlich 68·51 Kal.

d. h. es war durch den Strom einfach ein Molekulargewicht Wasser zerlegt worden, da sich das Ätznatron an der Kathode regenerieren konnte. Ersetzte man jedoch die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode, so erhielt man für den Wärmeverlust während der Abscheidung eines Atomgewichtes Natrium die enormen Werte:

102·8 Kal. beziehlich 105·8 Kal.

Die beiden Resultate stimmen nicht vollkommen unter einander überein, was dadurch erklärlich wird, daß sich infolge der nicht vollkommenen Gleichheit der als Kathode eingefüllten Quecksilbermenge sowie infolge der etwas verschiedenen Stromintensitäten Amalgame von verschiedener Konzentration gebildet hatten. Darüber aber kann nicht der geringste Zweifel bestehen, daß sich bei Anwendung einer Quecksilberkathode Natrium aus der Lösung abgeschieden hatte. Dieser Schluß ist ein umso bündigerer, als Jahn den experimentellen Nachweis dafür erbrachte, daß bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure dieselbe Wärmemenge verschwindet, gleichviel ob man eine Platinkathode oder eine Quecksilberkathode verwendet. Die größere Wärmeabsorption bei der Elektrolyse des Ätznatron kann also unmöglich Übersättigungserscheinungen oder ähnlichen Störungen zugeschrieben werden.

Auch die komplizierteren Prozessen entsprechenden Wärmetönungen lassen sich auf elektrochemischem Wege ermitteln.

---

[1]) Wiedemann, Annalen **25**, 525 (1885).
[2]) Ibid. **63**, 44 (1897).

Elektrolysiert man z. B. konzentrierte Lösungen von Natriumoxalat zwischen Platinelektroden, so entweicht an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode verbrennt der sich zunächst entwickelnde Sauerstoff die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser. Analytische Versuche verschafften Jahn[1]) die Gewißheit, daß der gesamte Sauerstoff zu der besagten Verbrennung verbraucht wird. Gemäß der stöchiometrischen Gleichung:

$$C_2H_2O_4 + O = H_2O + 2\,CO_2$$

muß für jedes Volum ursprünglich freiwerdenden Sauerstoffes sein vierfaches Volum Kohlensäure entstehen. Da man mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus der Stromintensität und der Dauer des Stromschlusses die Menge des an der Anode zunächst auftretenden Sauerstoffes berechnen kann, so läßt sich durch Ermittlung der Quantität der entstandenen Kohlensäure leicht feststellen, ob die Reaktion glatt nach der obigen Formel verläuft oder nicht. Es ergab sich z. B. bei einem Versuch für die unter der besagten Voraussetzung berechnete Kohlensäuremenge

0·2874 *gr*

während in der Tat gefunden wurden:

frei entweichende Kohlensäure . .	0·0463 *gr*
gelöste Kohlensäure	0·2402 „
	0·2865 *gr*

Damit war die Möglichkeit gegeben, die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure auf elektrochemischem Wege zu ermitteln. Versuche, deren vollständige Auseinandersetzung uns zu weit führen würde, ergaben Jahn für die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure:

62·79 Kal.

während Thomsen durch direkte Verbrennung der Oxalsäure mittels unterchloriger Säure gefunden hatte:

62 Kal.

Ebenso gelang es Jahn, auf elektrochemischem Wege eine Wärmetönung zu ermitteln, deren sichere Bestimmung durch andere Methoden wohl kaum geglückt wäre.

Das Natriumazetat wird, wie Kolbe zuerst nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse seiner konzentrierten Lösungen in Äthan, Kohlensäure und Natriumkarbonat gespalten. Man kann sich vorstellen, daß der an der Anode gebildete Sauerstoff die ebendaselbst entstehende Essigsäure nach der Gleichung:

$$2\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ COOH\end{array} + O = 2\,CO_2 + H_2O + C_2H_6$$

verbrennt. Die eudiometrische Analyse der von Kohlensäure befreiten Gasproben ergab ausnahmslos, daß dieselben keinen Sauerstoff enthalten. Dagegen war die Menge des Äthanes im Vergleich zu der des an der Kathode entweichenden Wasserstoffes stets zu gering. Spielte sich in der Zersetzungszelle nur der oben formulierte Prozeß ab, so mußte offenbar für jedes Volum freiwerdenden Wasserstoffes ein Volum Äthan entstehen. Das ist aber nicht der Fall. So ergab sich bei der Analyse einer Gasprobe:

Wasserstoff . . .	68·04
Äthan	32·20
	100·24

[1]) Wiedemann, Annalen 37, 408 (1889).

Das Defizit an Äthan kann nur dadurch erklärt werden, daß die Essigsäure neben der Spaltung in Äthan und Kohlensäure zum Teil vollständig nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

verbrannt wird, eine Vermutung, deren Richtigkeit sich durch analytische Versuche erweisen ließ. Die Gesamtmenge des Äthanes wurde durch Verbrennung des von Kohlensäure befreiten, aus der Zersetzungszelle entweichenden Gases mittels glühenden Kupferoxydes ermittelt. Es betrage ferner die aus der Stromintensität und der Dauer des Stromschlusses berechnete Wasserstoffmenge H, die durch die Elementaranalyse ermittelte Menge des Äthanes A. Da für die Entwicklung eines Volum Äthan ein halbes Volum Sauerstoff verbraucht wird, so erhält man $\frac{H - A}{2}$ für das Volum des Sauerstoffes, das für die vollständige Verbrennung der Essigsäure zu Kohlensäure disponibel bleibt. Bei dieser Verbrennung liefert gemäß der zweiten Reaktionsgleichung jedes Volum Sauerstoff ein Volum Kohlensäure, es muß also die Gesamtmenge der entstandenen Kohlensäure:

$$\left(2\,A + \frac{H - A}{2}\right)\,0{\cdot}001965\;gr$$

betragen, da ja für jedes Volum Äthan sein doppeltes Volum an Kohlensäure entwickelt wird. Die Analysen haben diese Voraussetzung bestätigt. Es betrug z. B. bei einem Versuch die berechnete Menge der Kohlensäure 0·6863 *gr*, während 0·6900 *gr* gefunden wurden. Es war somit möglich, aus der Menge des an der Kathode entwickelten Wasserstoffes, welche durch die Stromintensität und die Dauer des Stromschlusses normiert war, sowie aus der Menge der entstandenen Kohlensäure die Menge der in Äthan und Kohlensäure gespaltenen sowie die der vollständig verbrannten Essigsäure zu berechnen.

Taucht man nun die Zersetzungszelle in ein Kalorimeter, so kann man aus der entwickelten Wärmemenge einesteils die Spaltungswärme der Essigsäure in Äthan und Kohlensäure, andererseits die Verbrennungswärme der Säure ermitteln. Es sei die Stromenergie $J\,\Delta$, die Dauer des Stromschlusses t Sekunden, so müßten bei Ausschluß jeder chemischen Arbeit

$$\alpha J \Delta t \text{ Kal.}$$

entwickelt werden. Nun wird aber eine der Stromintensität proportionale Wassermenge unter Absorption von W_1 Kalorien zersetzt, ferner wird die Gewichtsmenge a der Essigsäure unter Entwicklung von $\frac{a\,x}{M}$ Kalorien in Äthan und Kohlensäure gespalten, die Gewichtsmenge b derselben Säure unter Entwicklung von $\frac{b\,y}{M}$ Kalorien zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, wenn x und y die betreffenden Wärmeentwicklungen für ein Molekulargewicht, M das Molekulargewicht der Essigsäure bezeichnen. Die gesamte von dem Kalorimeter angegebene Wärmemenge ist gleich der algebraischen Summe der Einzelwärmen, also:

$$W = \alpha J \Delta t - W_1 + \frac{a\,x}{M} + \frac{b\,y}{M}$$

oder:

$$\frac{a\,x}{M} + \frac{b\,y}{M} = W + W_1 - a J \Delta t$$

Es muß ferner

$$-y + x = C$$

sein, wenn C die Verbrennungswärme eines halben Molekulargewichtes Äthan bezeichnet, so daß man durch Auflösung dieser beiden Gleichungen x und y berechnen kann. Jahn erhielt im Mittel seiner Versuche:

$$x = 23{\cdot}59 \text{ Kal.}$$
$$y = 208{\cdot}81$$

Der letztere Wert, d. h. die Verbrennungswärme der Essigsäure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die Favre und Silbermann (210·3 Kal.) sowie Stohmann (210·79 Kal.) erhalten haben.

Energieverlust der den Strom liefernden Batterie.

Wenn wir aus diesen Versuchen folgern müssen, daß während der Elektrolyse einer Verbindung genau deren Zersetzungswärme verschwindet, so läge es nahe zu vermuten, daß, wenn man den Versuch in derselben Weise ausführte, wie es Favre bei seinem Experiment mit dem den Motor treibenden Elemente getan hat, die von dem Elemente entwickelte Wärmemenge genau um die Zersetzungswärme der zu elektrolysierenden Verbindung kleiner ausfallen würde. Das ist nun aber durchaus nicht der Fall, wie außerordentlich interessante Versuche von Favre[1]) dargetan haben.

Um allen Mißverständnissen vorzubeugen, möge der Besprechung dieser Versuche eine allgemeine Bemerkung vorausgehen. Die von Favre für die Zersetzungswärme der Salze angegebenen Werte stimmen nicht vollständig mit den neueren, ungleich genaueren Angaben von Thomsen überein, und zwar liegt der Grund für diese Abweichungen in der mangelhaften Zuverlässigkeit des von Favre benützten Quecksilberkalorimeters. Es tut aber dieser Fehler der Bündigkeit der aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse keinerlei Abbruch, da die Resultate untereinander vergleichbar sind.

Betrachten wir die Elektrolyse einiger Schwermetallsalze, z. B. der Sulfate des Kupfers, des Zinkes und des Kadmium. Direkte kalorimetrische Messungen haben ergeben, daß der Substitution des Zink und des Kadmium durch eine äquivalente Menge Kupfer in ihren Sulfaten folgende Wärmetönung entspricht:

	Favre	Thomsen
Zinksulfat	— 27·35 Kal.	— 25·06 Kal.
Kadmiumsulfat . . .	— 16·27	— 16·77

Bezeichnen wir also die Bildungswärme des gelösten Kupfersulfates mit x, so muß, wie unmittelbar einleuchtet, die Bildungswärme des gelösten Zinksulfates

$$(x + 27{\cdot}35) \text{ Kal.}$$

die des gelösten Kadmiumsulfates:

$$(x + 16{\cdot}27) \text{ Kal.}$$

betragen.

Um den Wert von x zu ermitteln, brachte Favre in sein Kalorimeter fünf Smeesche Elemente, welche aus Platin und amalgamiertem Zink in verdünnter Schwefelsäure gebildet waren, und bestimmte die der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink in denselben entsprechende Wärmetönung. Er fand:

$$19{\cdot}572 \text{ Kal.}$$

[1]) Comptes rendus **63**, 369 (1866); **66**, 252 (1868).

Um die durch den Leitungswiderstand der Kupfersulfatlösung bedingte Wärmeentziehung tunlichst zu verringern, brachte er außer den Smeeschen Elementen in sein Kalorimeter eine aus dünnem Platindraht gewickelte Widerstandsrolle, deren Widerstand so groß war, daß man ihn gegenüber dem Widerstand der Kupfersulfatlösung vernachlässigen konnte. Den von diesen Elementen gelieferten Strom, dessen Wärmeäquivalent in jedem Moment gemessen werden konnte, leitete Favre durch eine Zersetzungszelle, in der sich gelöstes Kupfersulfat zwischen Platinelektroden befand, und bestimmte die Wärmemenge, welche der in dem Kalorimeter befindlichen Batterie entzogen wurde, während sich in der Zersetzungszelle ein Äquivalentgewicht Kupfer abschied. Er fand für diese Wärmemenge

38·95 Kal.

Es mußte demnach, wenn diese Wärmemenge das Äquivalent der bei der Elektrolyse des gelösten Kupfersulfates zu leistenden Arbeit repräsentiert, die zur Zersetzung der beiden anderen Sulfate nötige Wärmemenge

66·30 Kal. für das Zinksulfat
55·22 „ „ „ Kadmiumsulfat

betragen. Direkte Messungen ergaben für die der Batterie bei der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Zinksulfat, beziehlich Kadmiumsulfat entzogene Wärmemenge den Wert:

66·04, beziehlich 54·47 Kal.

Favre richtete nun des weiteren den Versuch so ein, daß sich die Zersetzungszelle mit dem gelösten Kupfersulfat in demselben Kalorimeter befand wie die Batterie und die Widerstandsrolle. Er fand, daß unter diesen Umständen während der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat nur

26·57 Kal.

verschwanden. Bei einem dritten Versuch wurde die Batterie und die Widerstandsrolle wie bei dem ersten Versuch in dem Kalorimeter belassen, die Zersetzungszelle mit dem gelösten Kupfersulfat aber in ein zweites Kalorimeter getaucht, so daß die etwa in der Zersetzungszelle lokalisierten Wärmetönungen direkt gemessen werden konnten. Jetzt ergab sich für die der Batterie während der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat entzogene Wärmemenge der mit dem früheren Resultat übereinstimmende Wert:

38·53 Kal.

für die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung

12·45 Kal.

Die Differenz dieser beiden Werte:

26·08 Kal.

gibt die Zersetzungswärme eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat. Die Ergebnisse der beiden Versuche stimmen also vollkommen befriedigend untereinander überein. Nehmen wir den Mittelwert:

26·33 Kal.

für die Zersetzungswärme eines Äquivalentgewichtes gelösten Kupfersulfates an, so erhalten wir für die Zersetzungswärme des Zinksulfates, beziehlich des Kadmiumsulfates die Werte:

53·68, beziehlich 42·60 Kal.

Es beträgt demgemäß die dem Prozeß (M, O, SO_3 aq) entsprechende Wärmetönung:

M	direkt ermittelt Favre	Thomsen	durch Elektrolyse ermittelt
Cu	53·90 Kal.	55·96 Kal.	52·66 Kal.
Zn	108·59	106·09	107·35
Cd	86·83	89·50	85·19

Die Übereinstimmung dieser Werte unter einander ist vollkommen hinreichend, um die Richtigkeit des Schlusses zu begründen, daß der Energieverlust, welchen die den Strom liefernde Batterie während der Zersetzung eines Elektrolyten erleidet, größer ist als die Zersetzungswärme der betreffenden Verbindung, und zwar größer um den Betrag der in der Zersetzungszelle lokalisierten Wärmetönung.

Die Versuche von Favre geben, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, wegen der nicht vollkommenen Schärfe der angewendeten Methoden zu einigen Bedenken Anlaß. Es erschien daher wünschenswert, die Messungen mit zuverlässigeren Hilfsmitteln zu wiederholen. Jahn[1]) bediente sich bei diesen neueren Versuchen als Stromquelle einer Batterie von vier kleinen Warren de la Rueschen Elementen, die aus einer mit Silberchlorid überschichteten Silberelektrode und aus einer in konzentrierte Kaliumzinkchloridlösung tauchenden Zinkelektrode bestanden. Die Batterie wurde in ein geräumiges Eiskalorimeter getaucht.

Es wurde zunächst die gesamte von der Batterie entwickelte Wärmemenge gemessen, während sie im äußeren Stromkreise keinerlei Arbeit zu leisten hatte. Bei diesen Versuchen befand sich in dem äußeren Stromkreise neben einem Metallwiderstand eine kleine Zersetzungszelle, die durch fein zerstoßenes Eis oder einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde und welche eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem in dem Salz enthaltenen Metalle enthielt. Unter diesen Umständen kann man die in dem äußeren Stromkreise entwickelte Wärmemenge berechnen, wenn die Stromintensität (J), die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten der äußeren Strombahn (Δ) sowie die Dauer des Stromschlusses (t) bekannt sind. Die gesuchte Wärmemenge ist dann einfach:

$$\alpha J \Delta t$$

Addiert man zu dieser berechneten Wärmemenge die direkt gemessene von der Batterie entwickelte Wärmemenge (w), so erhält man:

$$(w + \alpha J \Delta t) \text{ cal.}$$

für die der Stromintensität I entsprechende Gesamtwärmemenge, also:

$$W = \frac{w + \alpha J \Delta t}{J} \text{ cal.}$$

für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme. Jahn wählte bei seinen Messungen einen Strom von 0·01 Amp. als willkürliche Einheit der Stromintensität.

Nunmehr ersetzt man die erste Zersetzungszelle durch eine Zelle von gleichem Widerstande, die aber eine Platinanode enthält, so daß das in der Lösung enthaltene Salz durch den Strom zerlegt wird. Da infolge der geringen Stromintensität die Widerstandsänderung in der Zelle durch die Zersetzung des Salzes eine minimale ist und überdies der Widerstand der Zersetzungszelle neben dem des unveränderlichen Metallwiderstandes in dem äußeren Stromkreise kaum in Betracht kommt, so unterliegt es keinem Bedenken, den Widerstand des äußeren Stromkreises bei beiden Versuchen als gleich groß anzunehmen. Beträgt also bei dem zweiten Versuch die Stromintensität J′, so erhalten wir bei gleicher Dauer des Stromschlusses für die in dem äußeren Stromkreise entwickelte Wärmemenge:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **26**, 385 (1898).

$$\frac{(\alpha J \Delta t) J'^2}{J^2}$$

da dieselbe dem Quadrat der Stromintensität proportional ist. Hat die Batterie gleichzeitig die Wärmemenge w′ entwickelt, so erhalten wir für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Batterie:

$$W' = \frac{1}{J'}\left[w' + \frac{J'^2}{J^2}(\alpha J \Delta t)\right] \text{ cal.}$$

Die Differenz der beiden Gesamtwärmen

$$(W - W') \text{ cal.}$$

gibt dann das Wärmeäquivalent des Energieverlustes, den die Batterie infolge der Zersetzung des gelösten Salzes erleidet. Jahn erhielt auf diese Weise die folgenden Werte für den besagten Energieverlust während der Abscheidung eines Atomgewichtes der betreffenden Metalle aus einer auf 20° C erwärmten Auflösung ihrer nachbenannten Salze:

Elektrolyt	Energieverlust der Batterie	Bildungswärme des Salzes
Kupfersulfat . . .	67·77 Kal.	56 Kal.
Zinksulfat	115·98	106·09
Kadmiumsulfat .	102·34	89·88
Kupfernitrat . . .	67·77	52·41
Silbernitrat . . .	47·30	16·78
Bleinitrat	89·15	68·07

Diese Versuche, deren vollständige Bedeutung wir erst bei einer späteren Gelegenheit kennen lernen werden, lehren in vollständiger Übereinstimmung mit den älteren Versuchen von Favre, daß das Wärmeäquivalent des Energieverlustes der Batterie stets größer ist als die Zersetzungswärme des jeweilig elektrolysierten Salzes. Die Differenz der in der obigen Tabelle neben einander gestellten Zahlenwerte muß die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmeentwicklung geben. Dieselbe beträgt demnach für:

Kupfersulfat	11·77 Kal.
Zinksulfat	9·89
Kadmiumsulfat . . .	12·46
Kupfernitrat	15·36
Silbernitrat	30·52
Bleinitrat	21·08

Peltierwärmen an den Kontaktstellen heterogener Leiter.

Zur Erklärung der durch die soeben erörterten Versuche nachgewiesenen lokalen Wärmetönungen kommen in erster Linie die der Stromintensität proportionalen Wärmetönungen in Betracht, die an den Kontaktstellen heterogener Leiter auftreten und welche zuerst von Peltier beobachtet worden sind.

Über die Größe und das Vorzeichen dieses Peltiereffektes gibt die Thermodynamik vollkommenen Aufschluß.

Die Bedingung für das Gleichgewicht, das sich bei dem Stromdurchgang durch einen aus heterogenen Stücken bestehenden Leiter herstellen wird, ist nach unserer Grundformel:

so daß wir erhalten:

$$Q = dE + p\,d\varepsilon = T\,\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon = T\,\frac{\partial p}{\partial T}\,d\varepsilon$$

Die linke Seite dieser Gleichung gibt die in Erg gemessene Wärmemenge, die wir der Kontaktstelle der beiden heterogenen Leiter zuführen müssen, um die Temperatur derselben konstant zu erhalten, während sie von der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ durchflossen wird. Q ist also die an dieser Kontaktstelle auftretende Peltierwärme mit negativem Vorzeichen. Bezeichnen wir die in Amper gemessene Stromintensität mit J, messen wir die thermoelektromotorische Kraft in Volt und die während der Zeiteinheit entwickelte Peltierwärme in Grammkalorien, so erhalten wir für die letztere:

$$W = -\alpha T\,\frac{\partial p}{\partial T}\,J \text{ cal.}$$

In dieser Formel bezeichnet:

W die während der Zeiteinheit an dem Kontakt der beiden heterogenen Leiter entwickelte Peltierwärme ausgedrückt in Grammkalorien,

α das Wärmeäquivalent eines Volt-Amper,

T die absolute Temperatur,

$\frac{\partial p}{\partial T}$ die in Volt gemessene thermoelektromotorische Kraft zwischen den beiden Leitern,

J die in Amper gemessene Stromintensität.

Diese zuerst von Lord Kelvin aufgestellte Beziehung ist wiederholt experimentell geprüft worden von Edlund,[1] le Roux[2]) und Jahn.[3]) Letzterer bediente sich bei seinen Messungen des Bunsenschen Eiskalorimeters, in welches die Kontaktfläche der beiden heterogenen Metalle eingetaucht wurde. Da der Peltiereffekt der ersten Potenz der Stromintensität proportional ist, so wird er mit der Stromrichtung sein Vorzeichen ändern, wir können demnach für die in Grammkalorien gemessene, in einem aus zwei heterogenen Stücken bestehenden Leiter während der Zeit t entwickelte Wärmemenge setzen:

$$W = \alpha J^2 r t \pm J \pi t$$

wenn r den Widerstand des Leiters, J die Stromintensität und π den der Stromeinheit und Zeiteinheit entsprechenden Peltiereffekt bezeichnet. Denken wir uns nun, ein Strom von der Intensität J_1 durchfließe während t Sekunden den Leiter in der einen Richtung, so werden wir für die entwickelte Wärmemenge erhalten:

$$W_1 = \alpha J_1^2 r t + I_1 \pi t$$

während die Wärmemenge: $$W_2 = \alpha J_2^2 r t - J_2 \pi t$$

entwickelt werden wird, wenn ein Strom von der Intensität J_2 denselben Leiter während derselben Zeit in der entgegengesetzten Richtung durchfließt. Lösen wir diese beiden Gleichungen in bezug auf $\alpha r t$, d. h. die der Stromeinheit entsprechende Joulewärme auf, so erhalten wir:

$$\alpha r t = \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} \text{ cal.}$$

---

[1]) Poggendorff, Annalen 143, 404, 534 (1871).
[2]) Annales de Chim. et de Phys. (4) 10, 243 (1867).
[3]) Wiedemann, Annalen 34, 755 (1888).

ıß die während des ersten Versuches entwickelte Peltierwärme:

$$\left[W_1 - J_1^2 \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)}\right] \text{cal.}$$

lem zweiten Versuch entsprechende Peltierwärme:

$$-\left[W_2 - J_2^2 \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)}\right] \text{cal.}$$

ägt. Richtet man endlich den Versuch in der Weise ein, daß derselbe Strom den ntersuchenden Leiter während gleicher Zeiträume in entgegengesetzten Rich- ;en durchfließt, so heben sich die Peltiereffekte auf, und man erhält die der iligen Stromintensität entsprechende Joulewärme, deren Quotient durch das drat der Stromintensität mit dem früher berechneten Werte $\alpha r t$ übereinstimmen . Jahn erhielt, um ein Beispiel anzuführen, während einer Stunde an dem Kon- von Silber und Kupfer eine Entwicklung von

12·959 cal.

n der Strom von der Intensität

1·8022 Amp.

im Kalorimeter befindlichen Leiter 30 Minuten in der einen Richtung und ittelbar darauf 30 Minuten in der entgegengesetzten Richtung durchfloß. Daraus bt sich

$$\alpha r t = 3{\cdot}990 \text{ cal.}$$

wurde während einer Stunde ein Strom von der Intensität

$$J_1 = 1{\cdot}7494 \text{ Amp.}$$

Kupfer zum Silber und in einem zweiten Versuch ein Strom von der Intensität:

$$J_2 = 1{\cdot}7549 \text{ Amp.}$$

rend derselben Zeit vom Silber zum Kupfer geleitet. Im ersten Falle waren:

$$W_1 = 11{\cdot}470 \text{ cal.; im zweiten } W_2 = 13{\cdot}008 \text{ cal.}$$

vickelt worden. Aus diesen vier Daten berechnet sich mit Hilfe der oben eleiteten Formel:

$$\alpha r t = 3{\cdot}986 \text{ cal.}$$

in vollständiger Übereinstimmung mit der direkt ermittelten Größe. Wir erhalten nach für:

1. J = 1·7494 Amp. . .	Joulewärme	12·198 cal.
	entwickelte Wärme . .	11·470
	Peltierwärme	— 0·728
	für J = 1	— 0·416
2. J = 1·7549	Joulewärme	12·275
	entwickelte Wärme . .	13·008
	Peltierwärme	+ 0·733
	für J = 1	+ 0·418

Die der Einheit der Stromintensität entsprechende Peltierwärme an der Kon- fläche von Silber und Kupfer beträgt demnach

$$\pm\, 0{\cdot}417 \text{ cal.}$$

zwar gilt das obere Vorzeichen, wenn der Strom vom Silber zum Kupfer fließt, ntere hingegen für die entgegengesetzte Stromrichtung.

In ähnlicher Weise hat Jahn den Peltiereffekt an den Kontaktflächen von Kupfer und sechs anderen Metallen gemessen. Es ergab sich für die während einer Stunde entwickelte Peltierwärme, wenn der Strom von der Intensität 1 Amp. vom Kupfer zu den nachbenannten Metallen floß:

	π	$\frac{dp}{dT}$	$\alpha T \frac{dp}{dT} t$
Silber	— 0·413 cal.	— 2·12	— 0·493 cal.
Eisen	— 3·163	— 11·28	— 2·621
Platin	+ 0·325	+ 1·40	+ 0·320
Zink	— 0·585	— 1·51	— 0·351
Kadmium . .	— 0·616	— 2·64	— 0·613
Nickel	+ 4·362	+ 20·03	+ 4·650

Unter $\frac{dp}{dT}$ sind die in Millivolt gemessenen thermoelektromotorischen Kräfte zusammengestellt. Dieselben wurden für dieselben Drähte gemessen, welche zur Ermittlung des Peltiereffektes gedient hatten. Ein Vergleich der ersten und der dritten Kolumne der obigen kleinen Tabelle lehrt, daß sich der Satz von Lord Kelvin als mit der Erfahrung übereinstimmend erwiesen hat.

An den Kontaktflächen von Leitern erster und zweiter Ordnung treten gleichfalls Peltiereffekte auf, die offenbar in erster Linie die an den Elektroden lokalisierten Wärmeerscheinungen in den Zersetzungszellen bedingen.

Wenn die Elektrizitätsmenge $\delta\varepsilon$ von einem Metall zu der Lösung eines Elektrolyten übertritt, der dasselbe Metall als Kation enthält, so wird dieser Übergang dadurch bewerkstelligt, daß eine der Elektrizitätsmenge proportionale Menge des Metalles sich von der Elektrode loslöst und in die Lösung als Ion eintritt.

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist wieder:

$$\delta U = T \delta S$$

Nun gibt aber δU, d. h. die Vermehrung der Energie, nichts anderes als die in Erg gemessene Peltierwärme mit negativem Vorzeichen, die während der Zeiteinheit durch den Strom von der Intensität $\delta\varepsilon$ entwickelt wird. Bezeichnen wir also die der Stromeinheit entsprechende Peltierwärme wieder mit π, so wird

$$-\pi d\varepsilon = T \delta S$$

Besteht die elektrolytische Lösung aus n Molekeln Wasser, n_0 Molekeln unzersetzter Substanz, n_1 Kationen und ebensovielen Anionen, so ist nach unseren früheren Ableitungen die Entropie der Lösung gegeben durch den Ausdruck:

$$S = n(\sigma - R \lg C) + n_0(\sigma_0 - R \lg C_0) + n_1(\sigma_1 - R \lg C_1) + n_1(\sigma_2 - R \lg C_1)$$

wo die Größen σ von der Konzentration unabhängig, dagegen von Druck, Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängig sind. Die Größen C geben die Konzentrationen der Bestandteile der Lösung gemäß der früheren Definition. Tritt die der Elektrizitätsmenge $\delta\varepsilon$ gemäß dem Faradayschen Gesetz entsprechende Menge δn des Kation in die Lösung ein, so beträgt die dadurch bedingte Änderung der Entropie der letzteren:

$$\frac{\partial S}{\partial n_1} \delta n = (\sigma_1 - R \lg C_1) \delta n$$

Bezeichnen wir ferner die Entropie eines Atomes des kompakten Elektrodenmetalles mit s, so erhalten wir für die Gesamtänderung der Entropie bei dem Übertritt von δn Metallatomen aus der Elektrode in die Lösung:

$$\partial S = (\sigma_1 - s - R \lg C_1)\, \partial n$$

$$\pi \partial \varepsilon = T\,(s - \sigma_1 + R \lg C_1)\, \partial n$$

In dieser Formel bezeichnet:

π die der Stromeinheit entsprechende, in Erg gemessene Peltierwärme,
$\partial\varepsilon$ die den Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt während der Zeiteinheit durchfließende Elektrizitätsmenge,
T die absolute Temperatur,
s die Entropie eines Metallatomes in der Elektrode,
σ_1 die Entropie eines in der Lösung befindlichen Kation,
C_1 die Konzentration der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung,
∂n die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Elektrizitätsmenge $\partial\varepsilon$ von der Elektrode aufgelösten Metallatome.

Die Peltierwärme läßt sich aus dieser Formel nicht berechnen, da s und σ_1 nbekannte Größen sind, immerhin lassen sich aber einige interessante Schlüsse aus erselben ziehen. Die Formel lehrt zunächst, daß die Peltierwärme der absoluten emperatur proportional ist; ferner daß dieselbe von der chemischen Natur des in er Lösung enthaltenen Anion vollkommen unabhängig ist und daß schließlich an er Anode genau so viel Wärme entwickelt werden muß, als an der Kathode abrbiert wird und vice versa. Die Peltierwärme muß endlich umso größer sein, je ößer die Konzentration der Kationen in der Lösung ist, also je konzentrierter die e Elektrode bespülende Lösung ist.

Was den Schluß von den gleichen aber im Vorzeichen entgegengesetzten Wärmeekten an den beiden Elektroden anbelangt, so kann derselbe als durch die Versuche n Jahn über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte bestätigt beachtet werden.

Die direkte kalorimetrische Messung der Peltierwärmen an den Kontakten von etallen und Elektrolyten ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Es gelang Gill[1]) erst, durch eine sinnreiche bolometrische Methode wenigstens die relativen Werte r fraglichen Peltiereffekte mit größter Genauigkeit zu ermitteln. Seine Versuche stätigten die von der thermodynamischen Theorie verlangte Abhängigkeit des eltiereffektes von der Konzentration der Lösung. Bezeichnen wir mit C die Konzenation der Lösung, mit i die Stromintensität, mit π eine der Peltierwärme proportiole Größe, so ergab sich z. B. für Kadmium in einer Lösung von Kadmiumsulfat:

C	i	π	$\frac{\pi}{i}$	Mittel
10%	342	90	0·251	
	227	69	0·250	
	137	34	0·249	
				0·250
5%	264	59	0·223	
	147	34	0·231	
	78	18	0·231	
				0·228
2·5%	212	58	0·220	
	106	23	0·215	
	56	12	0·217	
				0·218

[1]) Wiedemann, Annalen **40**, 115 (1890).

Es erweisen diese Versuche zunächst, daß die Peltierwärme der Stromintensität proportional ist, und ferner, daß dieselbe in der Tat mit steigender Konzentration der Lösung steigt. Dasselbe ergab sich für Zink und Kupfer in der Lösung ihrer Sulfate.

Die absoluten Werte für die Peltiereffekte an den Kontakten von Metallen und Elektrolyten wurden dann später durch direkte kalorimetrische Messungen von Jahn[1]) ermittelt. Es ergaben sich für die bei 0° C (T = 273) auftretenden Peltierwärmen die folgenden Werte:

	π	$\alpha T J \frac{dp}{dT} t$
Kupfer | Kupfersulfat	± 9·38 Kal.	± 9·37 Kal.
Zink | Zinksulfat	± 9·47	± 9·34
Kadmium | Kadmiumsulfat . .	± 8·17	± 7·61

Als Einheit der Stromintensität ist der Strom gewählt, der während einer Stunde ein in Grammen ausgedrücktes Atomgewicht der betreffenden Metalle auflöst, beziehungsweise ausfällt. Das obere Vorzeichen der unter π verzeichneten, direkt gemessenen Peltierwärmen bezieht sich auf den Fall, daß das Metall Anode ist, das untere Vorzeichen hingegen auf den Fall, daß das Metall als Kathode fungiert. Unter

$$\alpha J \frac{dp}{dT} T t$$

sind die nach dem Kelvinschen Satze berechneten Peltierwärmen zusammengestellt, wobei für $\frac{dp}{dT}$ die von Bouty und Gockel ermittelten thermoelektromotorischen Kräfte eingesetzt wurden. Für J ist zu setzen 0·05349 Amp., für T 273 und für t 3600 Sekunden.

Die berechneten Werte stimmen mit den direkt gemessenen so nahe überein, daß man den Kelvinschen Satz auch für die Kontakte von Metallen und Elektrolyten als vollkommen bestätigt betrachten kann.

Wir sind durch diesen Befund in den Stand gesetzt, mit Hilfe des Kelvinschen Satzes die an den Kathoden der mit verschiedenen Salzen beschickten Zersetzungszellen lokalisierten Wärmetönungen zu berechnen, denn dieselben können offenbar nichts anderes sein als die entsprechenden Peltiereffekte. Da wir früher schon die Werte für die totalen in den Zersetzungszellen lokalisierten Wärmetönungen für eine Temperatur von 20° C ermittelt haben, so ergibt sich durch Subtraktion der Peltiereffekte von diesen Wärmemengen der Wert für die an den Anoden lokalisierten Wärmetönungen.

Die entsprechenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Elektrolyt	Totale in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmemenge	An der Kathode lokalisierte Wärmemenge	An der Anode lokalisierte Wärmemenge
Kupfersulfat	+ 11·77 Kal.	— 10·07 Kal.	+ 21·84 Kal.
Zinksulfat	+ 9·89	— 10·17	+ 20·06
Kadmiumsulfat . . .	+ 12·46	— 8·77	+ 21·13
Kupfernitrat	+ 15·36	— 10·07	+ 25·43
Silbernitrat	+ 30·52	+ 2·35	+ 28·17
Bleinitrat	+ 21·08	— 2·43	+ 23·51

Die an den Anoden lokalisierten Wärmetönungen differieren also, wenn wir von dem Silbernitrat absehen, nur innerhalb sehr enger Grenzen.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 18, 415 (1895).

Übergang der chemischen Energie in Stromenergie. Die freie Energie.

Eine Frage von ganz fundamentaler Bedeutung für die Elektrochemie ist die ıch der Überführbarkeit anderer Energiearten, besonders der chemischen Energie, elektrische Energie.

Da die Erfahrung gelehrt hatte, daß sich jede Energieart vollkommen in ärme verwandeln läßt, so schien es nicht unmöglich, daß sich jegliche Energieart ıne Verlust in jedwede andere Energieart überführen lassen würde. Dieser Satz, ıf das uns beschäftigende Problem angewendet, würde zu dem Schlusse führen, daß einem galvanischen Elemente die gesamte chemische Energie in elektrische nergie übergeht, so daß man aus dem chemischen Energieverlust oder dessen ärmeäquivalent die elektrische Energie, also auch die elektromotorische Kraft des lementes müßte berechnen können. v. Helmholtz in seiner epochemachenden Abındlung über die Erhaltung der Kraft hat diesen Schluß in der Tat gezogen und rselbe wurde umso williger akzeptiert, als er sich für eine ganze Reihe von lementen vortrefflich bewährte.

Die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes

$$Cu, Cu SO_4 aq \parallel Zn SO_4 aq, Zn$$

trägt nach den Messungen verschiedener Experimentatoren

$$1{\cdot}0962 \text{ Volt}$$

Daraus ergibt sich als Wärmeäquivalent der Stromenergie, wenn wir als nheit der Zeit eine Stunde (3600 Sekunden), als Einheit des Stromes den Strom ıhlen, durch welchen während einer Stunde ein Atomgewicht Kupfer abgehieden wird:

$$\alpha J \Delta t = 0{\cdot}2364 \times 0{\cdot}05349 \times 1{\cdot}0962 \times 3600 = 50{\cdot}53 \text{ Kal.}$$

Der chemische Prozeß, der sich in dem Elemente abspielt, ist die Substitution ıes Atomgewichtes Zink für ein Atomgewicht Kupfer in den Sulfaten. Dieser ıbstitution entspricht nach Thomsen die Wärmetönung:

$$106{\cdot}09 - 55{\cdot}96 = 50{\cdot}13 \text{ Kal.}$$

ıs mit dem Wärmeäquivalent der Stromenergie vollkommen übereinstimmt.

In ähnlicher Weise bestimmte Thomsen[1]) die Stromwärme für eine Anzahl lvanischer Elemente und fand bei dem Vergleich derselben mit den aus seinen ermochemischen Untersuchungen sich ergebenden chemischen Wärmen, daß dieıben gleich groß sind, daß also die chemische Energie ohne Verlust in elektrische ıergie übergeht.

	Chemische Energie absolute	Chemische Energie relative	Elektromotorische Kraft
$Zn, Zn SO_4 + 100 H_2O$ . . . . . $Cu, Cu SO_4$ (konz. Lösung)	50·13	1	1
$Zn, H_2SO_4 + 100 H_2O$ . . . . . $Cd, Cd SO_4$ (konz. Lösung)	16·21	0·32	0·32
Zn, HCl aq . . . . Ag, Ag Cl	54·08	1·08	1·07

[1]) Thermochem. Unters. 3, 479.

	Chemische Energie absolute	relative	Elektromotorische Kraft
Zn, H_2SO_4 aq . . . . Kohle, HNO_3	96·08	1·92	1·86
Zn, H_2SO_4 aq . . . . Kohle, $HNO_3 + 7H_2O$	82·81	1·65	1·69
Zn, H_2SO_4 aq . . . . Kohle, CrO_3, SO_3 aq	99·79	1·99	1·85
Cu, H_2SO_4 aq . . . . Kohle, HNO_3	45·95	0·92	0·88
Cu, H_2SO_4 aq . . . . Kohle, $HNO_3 + 7H_2O$	32·68	0·65	0·73
Fe, $FeCl_2$ aq . . . . Kohle, $FeCl_3$ aq	44·41	0·89	0·90

Es besteht für alle diese Kombinationen zwischen dem relativen Verlust an chemischer Energie und Gewinn an elektrischer Energie eine bemerkenswerte Übereinstimmung, so daß man geneigt sein konnte, den Helmholtzschen Satz für bestätigt zu halten.

Freilich fehlte es nicht an Daten, die den Glauben an die unbedingte Gültigkeit dieses Satzes hätten erschüttern können, besonders Raoult[1]) hatte bei seinen kalorimetrischen Messungen doch schon recht bedeutende Abweichungen zwischen der chemischen und der elektrischen Energie für eine ganze Anzahl von Elementen nachgewiesen. Er fand:

		Chemische Wärme	Stromwärme
Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2$	‖ Zn $(C_2H_3O_2)_2$, Zn . . .	31·20 Kal.	24·86 Kal.
Ag, $AgNO_3$	‖ Cu $(NO_3)_2$, Cu	32·61	19·60
Cu, $CuSO_4$	‖ $FeSO_4$, Fe.	38·20	29·16
Pt, HNO_3	‖ $ZnSO_4$, Zn.	86·56	81·26
Pt, HNO_3	‖ KHO, Zn	94·40	100·38
Cu, $CuSO_4$	‖ KHO, Zn	60·46	64·52

Die Stromwärme war für diese Elemente, die ausnahmslos als frei von Polarisation befunden wurden, teils größer, teils kleiner als die chemische Wärme. Allein diese Messungen fanden wenig Beachtung.

Die theoretischen Betrachtungen des II. Abschnittes lassen uns erkennen, daß der Satz von v. Helmholtz nur dann allgemein gültig sein kann, wenn für die chemische Energie die Gesamtenergie gleich der freien Energie ist. Das wird aber, worauf F. Braun[2]) zuerst hingewiesen hat, im allgemeinen nicht der Fall sein, und so ergab sich denn auch bei den ausgedehnten Experimentaluntersuchungen dieses Physikers, daß die Gleichheit zwischen chemischer und elektrischer Energie nur für relativ wenige Elemente besteht. Für die überwiegende Mehrzahl der von Braun untersuchten Kombinationen ergab sich die Stromwärme teils größer, teils kleiner als die chemische Wärme. Wohl versuchte man auch nach diesen Messungen den alten Satz von v. Helmholtz noch zu retten, allein bald nach Braun wendete v. Helmholtz diesem Problem seine Aufmerksamkeit zu und erbrachte durch die früher auseinandergesetzten thermodynamischen Betrachtungen den allgemeinen Beweis dafür, daß die Gleichheit zwischen chemischer Wärme und Stromwärme galvanischer Elemente nur unter ganz bestimmten Bedingungen bestehen könne, daß daher im allgemeinen seine ältere Behauptung nicht zutreffend ist.

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [4] 2, 354 (1864).
[2]) Wiedemann, Annalen 5, 182 (1878); **16**, 561; **17**, 593 (1882).

Wir fanden früher (p. 114) für den frei verwandelbaren Anteil der Gesamtenergie:

$$\mathfrak{F}_v = U - TS$$

wenn wir von den sehr geringen Volumänderungen absehen, die in galvanischen Elementen während des Stromdurchganges eintreten. Differentiieren wir diese Gleichung nach der Temperatur, so kommt:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S = - S$$

da ja bei konstantem Volum:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

ist (p. 109). Es wird mithin:

$$U = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

In den beiden wichtigen Gleichungen:

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

und

$$U = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

ist die Lösung des Problemes enthalten. In diesen beiden Gleichungen bezeichnet:

U die Gesamtenergie
S die Entropie } des Massensystemes,
$\mathfrak{F}$ die frei verwandelbare Energie
T die absolute Temperatur,
$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$ die Veränderlichkeit der freien Energie mit der Temperatur,

Wir folgern demnach, daß die Gesamtenergie des Massensystemes nur dann der frei verwandelbaren Energie gleich sein kann, wenn $T = o$ oder $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = o$ ist, also wenn sich das Massensystem beim absoluten Nullpunkt der Temperatur befindet, oder wenn seine freie Energie von der Temperatur unabhängig ist. Für alle Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes muß:

$$U < \mathfrak{F} \text{ sein, wenn } \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} > o$$

und

$$U > \mathfrak{F} \text{ sein, wenn } \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} < o$$

ist. Oder in Worten: die Gesamtenergie ist kleiner als die freie Energie, wenn die letztere mit steigender Temperatur zunimmt; die Gesamtenergie ist hingegen größer als die freie Energie, wenn die letztere mit steigender Temperatur abnimmt.

Wenden wir nunmehr diesen neuen Satz von v. Helmholtz auf das uns beschäftigende Problem über die Beziehung zwischen chemischer Energie und Stromenergie an.

Das Wärmeäquivalent der chemischen Energie, die in unserem Falle die Gesamtenergie repräsentiert, wird für ein polarisationsfreies, also nur umkehrbare Prozesse durchmachendes Element durch die dem chemischen Vorgange in dem Element entsprechende Wärmetönung gegeben. Für die freie Energie wird hingegen das Wärmeäquivalent durch die Stromwärme, d. h. das Wärmeäquivalent der elek-

trischen Energie gegeben. Die elektrische Energie wird aber bestimmt durch das Produkt aus der elektromotorischen Kraft mal der das Element während der Zeiteinheit durchfließenden Elektrizitätsmenge. Bezeichnen wir mithin die in Grammkalorien gemessene Wärmetönung, die den chemischen Prozessen in dem Element entspricht, mit W, die elektromotorische Kraft des Elementes mit E, die Stromintensität mit J, so erhalten wir die Beziehung:

$$W = \alpha E J - \alpha T \frac{\partial E}{\partial T} J$$

oder:

$$W - \alpha E J = - \alpha J \frac{\partial E}{\partial T} J$$

Ist $W > \alpha E J$, d. h. ist die Stromwärme kleiner als die chemische Wärme, so muß

$$\frac{\partial E}{\partial T} < 0$$

sein, dann muß die elektromotorische Kraft des Elementes mit steigender Temperatur sinken.

Ist hingegen $W < \alpha E J$, d. h. ist die Stromwärme größer als die chemische Wärme, dann muß

$$\frac{\partial E}{\partial T} > 0$$

sein, dann muß die elektromotorische Kraft des Elementes also mit steigender Temperatur steigen. Stromwärme und chemische Wärme können nur identisch sein beim absoluten Nullpunkt der Temperatur oder wenn

$$\frac{dE}{dT} = 0$$

ist, d. h. wenn die elektromotorische Kraft des Elementes von der Temperatur unabhängig ist.

Diese wichtigen, von v. Helmholtz abgeleiteten Sätze wurden zuerst von Czapski[1]) einer experimentellen Prüfung unterzogen, und zwar begnügte sich derselbe damit, für die von ihm untersuchten Elemente die elektromotorische Kraft und deren Veränderlichkeit mit der Temperatur zu bestimmen, während er die chemische Wärme mit Hilfe der von Thomsen ermittelten Wärmetönungen berechnete.

Er fand für das Element von Warren de la Rue

$$Ag, Ag\,Cl \parallel Zn\,Cl_2\,aq, Zn$$

daß nach Thomsen die chemische Wärme die Stromwärme bedeutend übersteigt und daß in Übereinstimmung mit dem neueren Helmholtzschen Satze die elektromotorische Kraft des Elementes mit steigender Temperatur sinkt. Quantitativ ließ sich das Gesetz auf diesem Wege nicht prüfen.

Ausgedehntere Untersuchungen von Gockel[2]) über die Temperaturkoeffizienten verschiedener Elemente bestätigten gleichfalls den fraglichen Satz in qualitativer Hinsicht, während die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten für die Differenz $W - \alpha E J$, die wir die Helmholtzwärme des Elementes nennen wollen, sehr viel zu wünschen übrig ließ.

Nur die Merkuroverbindungen enthaltenden Kombinationen, wie z. B. das Helmholtzsche Kalomelelement:

---

[1]) Wiedemann, Annalen 21, 209 (1884).
[2]) Ibid. 24, 618 (1885).

$Hg, Hg_2Cl_2 \parallel ZnCl_2\,aq, Zn$

wichen auch in qualitativer Hinsicht von dem Satze ab. Nach Thomsen berechnete sich die chemische Wärme für eine verdünnte Zinkchloridlösung zu 30·2 Kal., die Stromwärme hingegen beträgt 50·5 Kal. Das Element hätte also einen bedeutenden positiven Temperaturkoeffizienten haben müssen, während nach den Messungen von v. Helmholtz u. a. die elektromotorische Kraft dieser Kombination von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Czapski fand z. B. für den Temperaturkoeffizienten zwischen 0° C und 20° C:

$$\frac{dE}{dT} = 0{\cdot}0000724 \text{ Volt.}$$

Die Wichtigkeit der Frage ließ neue Versuche als wünschenswert erscheinen, und zwar konnte eine endgültige Entscheidung nur dann erwartet werden, wenn alle Rechnungselemente, chemische Wärme, Stromwärme sowie die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur für dieselben Elemente direkt gemessen wurden. Jahn[1]) unterzog sich dieser Aufgabe und das Resultat seiner Versuche war eine vollständige Bestätigung des Helmholtzschen Satzes sowohl in qualitativer als in quantitativer Hinsicht.

Jahn bediente sich bei seinen Messungen zweier Methoden. Entweder das in dem Kalorimeter befindliche Element lieferte allein den Strom und es wurde die in dem gesamten Stromkreise entwickelte Wärme ermittelt, oder bei zu schwachen Elementen wurde der Strom eines Bunsenschen Bechers durch das in dem Kalorimeter befindliche Element geleitet. Beide Methoden lieferten vollkommen übereinstimmende Resultate. So erhielt er z. B. für die gesamte von dem Daniellschen Elemente entwickelte Wärmemenge:

nach der ersten Methode . . . . 49·85 Kal.
50·17
nach der zweiten Methode . . . . 50·31

Die Gesamtwärme beträgt also im Mittel dieser drei Versuche 50·11 Kal., während seine Messungen für die Stromwärme 50·526 Kal. ergaben. Die Helmholtzwärme hat daher den Wert:

$$-\,0{\cdot}416 \text{ Kal.}$$

Die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes müßte daher mit steigender Temperatur steigen. Gockel fand in der Tat

$$\frac{dE}{dT} = +\,0{\cdot}000034 \text{ Volt}$$

woraus sich gemäß dem obigen Satze die Helmholtzwärme zu

$$-\,0{\cdot}428 \text{ Kal.}$$

berechnet. Und in derselben Weise bestätigte sich der Satz für sämtliche von Jahn untersuchte Elemente.

		Gesamt-wärme	Strom-wärme	Helmholtzwärme gefunden	Helmholtzwärme berechnet
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	$\parallel Pb(C_2H_3O_2)_2 Pb$ . . .	17·53 Kal.	21·68 Kal.	— 4·15 Kal.	— 4·78 Kal.
Ag Cl	$\parallel ZnCl_2 + 100\,H_2O, Zn$	52·05	46·91	+ 5·14	+ 5·08
„	$\parallel ZnCl_2 + 50\,H_2O, Zn$	48·91	46·29	+ 2·62	+ 2·61
„	$\parallel ZnCl_2 + 25\,H_2O, Zn$	46·99	44·33	+ 2·66	+ 2·51
Ag Br	$\parallel ZnBr_2 + 25\,H_2O, Zn$	39·76	38·28	+ 1·48	+ 1·33

[1]) Wiedemann, Annalen 28, 21, 491 (1886).

Für Sekundärelemente hat F. Streintz[1]) den uns beschäftigenden Satz bestätigt. Er leitete gleich starke Ströme erst in einer, dann in der entgegengesetzten Richtung während gleicher Zeiträume durch das in dem Eiskalorimeter befindliche Sekundärelement. Bezeichnen wir die Helmholtzwärme für die Strom- und die Zeiteinheit mit H, so muß, wenn der Strom in der einen Richtung während t Sekunden fließt, die Wärmemenge:

$$W = \alpha J^2 r t - J H t$$

entwickelt werden, während die Wärmetönung bei der entgegengesetzten Richtung des Stromes

$$W' = \alpha J^2 r t + J H t$$

betragen wird. Die Differenz dieser beiden Wärmetönungen gibt:

$$W' - W = 2 J H t, \text{ also } H = \frac{W' - W}{2 J t}$$

Streintz erhielt für zwei von ihm untersuchte Sekundärelemente

Ht	$\frac{dE}{dT}$	$\alpha T \frac{dE}{dT} J t$
4·28 Kal.	0·000326 Volt	4·05 Kal.
4·05	0·000316	3·92

Die Übereinstimmung zwischen den direkt gemessenen und den nach dem Helmholtzschen Satze berechneten sekundären Wärmen ist also eine sehr gute.

Auch die Schwierigkeit mit dem Kalomelelement löste sich vollkommen zugunsten des in Frage stehenden Theoremes, da Nernst[2]) nachwies, daß die Daten von Thomsen, die zur Berechnung der chemischen Wärme gedient hatten, fehlerhaft waren. Nernst fand für die Bildungswärme des Quecksilberbromides:

$$(Hg, Br_2) = 40·5 \text{ Kal.}$$

einen Wert, den Varet[3]) später vollkommen bestätigte: nach ihm ist

$$(Hg, Br_2) = 40·7 \text{ Kal.}$$

Für den Übergang des Bromüres in Bromid ermittelte Nernst die Wärmetönung:

$$(Hg Br, Br) = 16·0 \text{ Kal.}$$

Daraus berechnet sich für die Bildungswärme des Kalomel der Wert:

$$(Hg_2, Cl_2) = 62·6 \text{ Kal.}$$

und die elektromotorische Kraft des Kalomelelementes unter der Voraussetzung, daß die gesamte chemische Energie in Stromenergie übergeht, zu

1·004 Volt
während 1·01

d. h. ein vollkommen übereinstimmender Wert beobachtet wurde. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes muß also von der Temperatur unabhängig sein, was mit den früher erwähnten Messungen übereinstimmt.

Akunoff[4]) wies die Gültigkeit des Helmholtzschen Satzes für das reversible Chlorknallgaselement nach. Das Element besteht aus einer mit Wasserstoff und einer mit Chlor gesättigten Platinelektrode, welche in Salzsäure getaucht sind. Die elektromotorische Kraft des Elementes bei 18° C beträgt:

[1]) Wiedemann, Annalen **49**, 564 (1893).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **2**, 23 (1888).
[3]) Comptes rendus **120**, 620 (1895).
[4]) Zeitschr. für Elektrochemie **7**, 354 (1900/1).

$$E = 1{\cdot}3569 \text{ Volt}$$

Darnach berechnet sich die der Bildung eines Grammolekulargewichtes Salzsäure entsprechende Stromwärme zu:

31·29 Kal.

Akunoff benützte in seinen Elementen dreifach normale Salzsäure. Für verdünnte Lösungen hat Thomsen die Bildungswärme der Salzsäure aus ihren Elementen zu

39·30 Kal.

ermittelt. Da nach Akunoff die Verdünnungswärme der dreifach normalen Salzsäure zu der von Thomsen benützten Konzentration

1·620 Kal.

beträgt, so haben wir also als chemische Wärme seines Chlorknallgaselementes:

$$39{\cdot}30 - 1{\cdot}62 = 37{\cdot}68 \text{ Kal.}$$

in Rechnung zu setzen. Demnach müßte die Helmholtzwärme:

$$37{\cdot}68 - 31{\cdot}29 = 6{\cdot}39 \text{ Kal.}$$

betragen. Nach den Messungen von Akunoff betrug der Temperaturkoeffizient seines Elementes:

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000855 \text{ Volt}$$

woraus sich die Helmholtzwärme zu:

5·74 Kal.

also in leidlicher Übereinstimmung mit der direkt gefundenen berechnet.

Chroustchoff und Sitnikoff[1]) bestimmten die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft einiger Elemente mit der Temperatur und verglichen die unter Zugrundelegung des Helmholtzschen Satzes und der thermochemischen Daten von Thomsen berechneten elektromotorischen Kräfte mit den direkt beobachteten. So fanden sie:

	E gefunden	E berechnet	E′
$Cu, CuSO_4 \parallel ZnSO_4 \parallel PbSO_4, Pb$	0·61 Volt	0·608 Volt	0·383 Volt
$Hg, Hg_2Cl_2 \parallel ZnCl_2 \parallel PbCl_2, Pb$	0·54	0·500	0·434
$Pb, PbSO_4 \parallel ZnSO_4, Zn$	0·50	0·506	0·697
$Hg, Hg_2Cl_2 \parallel KCl \parallel AgCl, Ag$	— 0·06	— 0·062	+ 0·090

Auch hier ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung zu verzeichnen, während die aus den thermochemischen Daten allein berechneten elektromotorischen Kräfte (E′) von den gefundenen bedeutend abweichen.

Bungarszky[2]) hat für einige Kombinationen von Quecksilbersalzen die elektromotorischen Kräfte sowie die Temperaturkoeffizienten bestimmt und die mit Hilfe des Helmholtzschen Satzes berechneten Gesamtenergien mit den chemischen Energien verglichen.

Die Elektroden der untersuchten Ketten bestanden aus Quecksilber, das mit den betreffenden Merkuroverbindungen überschichtet war. Als elektrolytische Flüssigkeiten dienten die Kaliumverbindungen mit gleichem Anion wie die jeweiligen Merkuroverbindungen, die zur Konzentration 0·01 normal in der normalen Auflösung eines indifferenten Kaliumsalzes gelöst waren. Also z. B. die Kombination:

---

[1]) Comptes rendus **108**, 937 (1889).
[2]) Zeitschr. für anorganische Chemie **14**, 145 (1897).

$$HgCl \parallel HgBr$$

bedeutet: mit Kalomel überschichtetes Quecksilber in einer 0·01 normalen Auflösung von Kaliumchlorid gegen mit Merkurobromid überschichtetes Quecksilber in einer gleich konzentrierten Kaliumbromidlösung. Die beiden Kaliumsalze befanden sich in der angegebenen Konzentration in einer normalen Auflösung von Kaliumnitrat. Nehmen wir zur Stromeinheit, wie bei allen bisherigen Rechnungen, den Strom, der in einer Stunde ein Grammolekulargewicht eines zweiwertigen Elementes ausscheidet, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

Kombinationen	E	$\frac{dE}{dT}$	Freie Energie	Gesamt-energie	Wärme-tönung
$Hg_2Cl_2 \mid Hg_2Br_2$.	0·1311 Volt	— 0·000144 Volt	5·94 Kal.	7·88 Kal.	8·02 Kal.
$Hg_2(C_2H_3O_2)_2 \mid Hg_2Br_2$.	0·2667	— 0·00104	11·44	25·24	24·00
$Hg_2Cl_2 \mid Hg_2J_2$.	0·3131	— 0·000268	14·26	17·86	18·48
$Hg_2(C_2H_3O_2)_2 \mid Hg_2J_2$.	0·4498	— 0·00118	19·76	35·66	34·56
$Hg_2Cl_2 \mid Hg_2O$ . .	0·1483	+ 0·000837	15·14	— 7·42	— 6·56
$Hg_2(C_2H_3O_2)_2 \mid Hg_2O$ . .	0·2641	— 0·000081	24·28	26·46	26·54
$Hg_2Cl_2 \mid Hg_2SO_4$.	0·3131	— 0·000627	27·88	44·76	46·66

Im großen und ganzen hat sich auch für diese Kombinationen der Satz von v. Helmholtz gut bestätigt: Die berechneten Gesamtenergien stimmen mit den aus den Umsetzungswärmen hergeleiteten chemischen Wärmen sehr angenähert überein.

Stellt man eine Kette zusammen nach dem Schema:

Zink | Lösung eines Zinksalzes | Zinkamalgam

so ist der in derselben ablaufende chemische Prozeß die Amalgamierung des Zink.

Richards und Lewis[1]) fanden für die elektromotorische Kraft dieser Kombination bei der absoluten Temperatur T den Wert:

$$E = [0·0002\, T - 0·04895]\ \text{Volt}.$$

Danach ergibt sich
$$\frac{dE}{dT} = 0·0002\ \text{Volt}$$

und für 20° berechnet sich die Gesamtwärme der Kombination, also die Amalgamationswärme eines Grammatomgewichtes Zink zu

$$-\ 2·23\ \text{Kal.}$$

während Favre durch direkte Bestimmung der Auflösungswärme des reinen und des amalgamierten Zink für die Amalgamationswärme des Zink den Wert:

$$-\ 2·10\ \text{Kal.}$$

gefunden hat.

Haber und Russ[2]) haben die bei der Reduktion des Hydrochinon zu Chinon auftretende elektromotorische Kraft gemessen. Sie fanden für das betreffende, in einem anderen Zusammenhang ausführlicher zu besprechende Element bei 25° C die elektromotorische Kraft:

$$E = 0·7418\ \text{Volt}$$

während der Temperaturkoeffizient zu:

$$\frac{dE}{dT} = -\ 0·0007\ \text{Volt}$$

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **28**, 1 (1898).
[2]) Ibid. **47**, 257 (1904).

ermittelt wurde. Gemäß dem uns augenblicklich beschäftigenden Satze müßte dann die chemische Wärme gegeben sein durch den Ausdruck:

$$0{\cdot}2362\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) J t = 43{\cdot}41 \text{ Kal.}$$

wenn wir für J wieder die Stromintensität wählen, die in einer Stunde (t = 3600) zwei Gramm Wasserstoff entwickelt. Für die Umsetzung des festen Chinon in festes Hydrochinon berechnet sich aus den von Berthelot und Recoura, beziehlich Stohmann und Langbein ermittelten Verbrennungswärmen die Wärmetönung

41·82 Kal.

Da Chinon und Hydrochinon keine stark voneinander abweichenden Lösungswärmen haben, so wird die zuletzt berechnete Wärmetönung der Umsetzungswärme des gelösten Chinon zu gelöstem Hydrochinon sehr nahe kommen. Es besteht mithin zwischen der gefundenen und der nach dem Helmholtzschen Satze berechneten chemischen Wärme des Elementes eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Der Helmholtzsche Satz kann unter Umständen in Verbindung mit thermochemischen Daten wertvolle Aufschlüsse über die in einem galvanischen Elemente ablaufenden chemischen Reaktionen geben.

Die elektromotorische Kraft des Clarkelementes:

Hg, Hg_2SO_4 | gesättigte Lösung von $ZnSO_4$ | Zink

beträgt nach den Messungen von Kahle[1]) bei einer Temperatur von t^0 C:

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}0019\,(t - 15) - 0{\cdot}000007\,(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Demnach finden wir für 18° C:

$$E = 1{\cdot}4292 \text{ Volt und } \frac{dE}{dT} = -\,0{\cdot}001232 \text{ Volt}$$

so daß sich die Gesamtenergie des Clarkschen Elementes nach dem Helmholtzschen Satze zu

81·49 Kal.

berechnet, wenn wir als Stromeinheit wieder den Strom wählen, der ein Grammatomgewicht Zink zur Auflösung bringt.

Der in dem Clarkelement ablaufende chemische Vorgang ist nun, worauf Cohen[2]) zuerst hingewiesen hat, der folgende: Es bildet sich an der Zinkanode durch die Einwirkung der SO_4-Ionen Zinksulfat. Da die in dem Element enthaltene Lösung gesättigt ist, so wird sich dieses Grammolekulargewicht Zinksulfat sofort ausscheiden, und zwar als

$$ZnSO_4 + 7\,H_2O$$

Es wird also der Lösung infolge der Ausscheidung des kristallisierten Zinksulfates Wasser entzogen. Dadurch wird die Lösung übersättigt, so daß eine weitere Quantität kristallisierten Zinksulfates zur Ausscheidung kommen wird. Die Gesamtmenge des ausgeschiedenen kristallisierten Zinksulfates läßt sich leicht berechnen. Es seien in einer bei 18° C gesättigten Zinksulfatlösung A Molekulargewichte Wasser auf jedes Molekulargewicht Zinksulfat enthalten. Angenommen, die in dem Element enthaltene Lösung habe ursprünglich

a Mole Wasser und b Mole Zinksulfat

enthalten, so daß also:

---

[1]) Wiedemann, Annalen **51**, 174, 203 (1894); **64**, 92 (1898).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **34**, 62 (1900).

$$\frac{a}{b} = A$$

ist. Es mögen sich x Molekeln des kristallisierten Salzes abgeschieden haben, dann enthält die Lösung

(a — 7x) Mole Wasser und b + 1 — x Mole Zinksulfat

Es muß nun aber:
$$\frac{a - 7x}{b + 1 - x} = \frac{a}{b} = A$$

sein, daraus ergibt sich:
$$x = \frac{A}{A - 7}$$

Von diesen x Molekeln kristallisierten Salzes ist eine Molekel aus dem an der Anode entstehenden wasserfreien Salz neu gebildet worden, während sich

$$x - 1 = \frac{7}{A - 7} \text{ Molekeln}$$

infolge der Wasserentziehung aus der gesättigten Lösung abgeschieden haben.

Der Anfangszustand ist also:

$$Zn\,SO_4 + \frac{7}{A - 7}\,(Zn\,SO_4,\ A\,H_2O)$$

der Endzustand

$$\frac{A}{A - 7}\,(Zn\,SO_4,\ 7\,H_2O)$$

Die diesem Vorgang entsprechende Wärmetönung läßt sich berechnen mit Hilfe des bekannten thermochemischen Satzes, daß, wenn man zwei verschiedene Anfangszustände in denselben Endzustand überführt, die Differenz der entsprechenden Wärmetönungen gleich ist der Wärmetönung, die dem Übergang des einen Anfangszustandes in den anderen entspricht. Führen wir zur Ausführung dieser Rechnung die beiden Systeme

$$Zn\,SO_4 + \frac{7}{A - 7}\,(Zn\,SO_4,\ A\,H_2O)$$

sowie

$$\frac{A}{A - 7}\,(Zn\,SO_4,\ 7\,H_2O)$$

letzteres System im festen, kristallinischen Zustand vorausgesetzt, in die verdünnte Lösung

$$Zn\,SO_4 + 400\,H_2O$$

über. Der Auflösung einer Molekel wasserfreien Zinksulfates entspricht nach Thomsen die Wärmetönung:

$$(Zn\,SO_4,\ 400\,H_2O) = 18{\cdot}43 \text{ Kal.}$$

Da nach den Löslichkeitsbestimmungen von Cohen:

$$A = 16{\cdot}81$$

ist, so wird:

$$\frac{7}{A - 7} = 0{\cdot}713 \text{ und } \frac{A}{A - 7} = 1{\cdot}713$$

Nach Thomsen beträgt die Verdünnungswärme

$$Zn\,SO_4 + 16{\cdot}81\ H_2O \text{ zu } Zn\,SO_4 + 400\,H_2O$$

$$0{\cdot}434 \text{ Kal.}$$

die Lösungswärme des hydrierten Zinksulfates

— 4·26 Kal.

Wir erhalten also für die gesuchte Wärmetönung:

$$18·430 + 0·713 \times 0·434 + 1·713 \times 4·260 = 26·036 \text{ Kal.}$$

Nun beträgt nach Thomsen die Bildungswärme des wasserfreien Zinksulfates:

230·090 Kal.

nach Varet die Bildungswärme des Merkurosulfates:

175 Kal.

Die dem chemischen Vorgang in dem Clarkelement entsprechende Wärme- ung ergibt sich demnach zu:

$$230·090 + 26·036 - 175·00 = 81·126 \text{ Kal.}$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus den elektrischen Messungen errechneten ·49 Kal.) so angenähert überein, daß dadurch die Richtigkeit der von Cohen ;ebenen Deutung der chemischen Vorgänge erwiesen ist.

Es ist von Interesse zu untersuchen, ob die für die Helmholtzwärme ab- eitete Formel:

$$H = \alpha T \frac{dE}{dT} J$$

· formal mit dem früher gefundenen Ausdruck für die Peltierwärme überein- nmt, oder ob die Helmholtzwärmen als Peltierwärmen zu betrachten sind, die an ı Berührungsflächen der heterogenen Leiter ihren Sitz haben.

Abgesehen von dem früher besprochenen Versuch von Streintz über die lmholtzwärmen in Akkumulatoren sind auch einige Beobachtungen von Herroun[1]) ser Auffassung der Dinge günstig. Sind nämlich die Helmholtzwärmen Peltier- rmen, so müssen dieselben mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen ändern. Nun d Herroun, daß beim Durchleiten von Strömen durch Elemente vom Typus des ıniellschen keinerlei Wärmetönung zu beobachten war, die von der Richtung des ·omes abhing. Alle Ketten hingegen, welche Silber in Silbernitrat enthielten, gten eine deutliche Wärmeentwicklung beim Niederschlagen des Silbers, die einer :ich starken Wärmeabsorption Platz machte, sowie man den Strom umdrehte. :mgemäß muß eine Differenz zwischen chemischer Wärme und Stromwärme für se Elemente bestehen. Jahn fand in der Tat für das Element

$Ag, Ag NO_3 \parallel Pb (NO_3)_2, Pb$	Chemische Wärme . . .	51·88 Kal.
	Stromwärme	42·43
	Helmholtzwärme	+ 9·45

Die von Jahn ermittelten Werte für die Peltierwärmen an den Kontaktflächen n Metallen und Elektrolyten ermöglichen eine direkte Prüfung der ausgesprochenen rmutung.

In dem Daniellschen Elemente haben wir die folgenden Kontaktflächen zu terscheiden:

$$Cu \mid Cu SO_4;\ Cu SO_4 \mid Zn SO_4;\ Zn SO_4 \mid Zn$$

Alle Erfahrungen stimmen darin überein, daß die Peltierwärmen an den Kon- tflächen heterogener Elektrolyte verschwindend klein sind, so daß wir dieselben nachlässigen können. Es bleiben dann also nur die Peltierwärmen an den Kon-

[1]) Beibl. **13**, 397 (1889).

takten der Elektroden und der sie bespülenden Elektrolyten übrig. Dieselben betragen im Daniellschen Element, wo Kupfer als Kathode, Zink als Anode fungiert:

$$-9{\cdot}38 + 9{\cdot}47 = 0{\cdot}09 \text{ Kal.}$$

d. h. dieselben sind nahezu gleich Null. In diesem Element müssen also chemische Wärme und Stromwärme identisch sein.

Untersuchen wir die Kombination:

$$Cu, Cu\,(NO_3)_2 \parallel Ag\,NO_3, Ag$$

so erhalten wir für die algebraische Summe der Peltierwärmen:

$$9{\cdot}38 + 2{\cdot}27 = 11{\cdot}65 \text{ Kal.}$$

da gemäß der oben entwickelten Theorie die Peltierwärme an dem Kontakt von Kupfer und Kupfernitrat denselben Wert haben muß wie an dem von Kupfer und Kupfersulfat. Jahn bestimmte die Gesamtwärme des Elementes zu 30·81 Kal., die Stromwärme zu 20·85 Kal., woraus sich die Helmholtzwärme zu 9·96 Kal., d. h. der oben berechneten Wärmemenge sehr angenähert gleich ergibt.

Ersetzen wir in dem Elemente die Nitrate der beiden Metalle durch ihre Sulfate, so müßte die Helmholtzwärme denselben Wert haben, da die Peltierwärmen unserer Theorie gemäß von der chemischen Zusammensetzung des in der Lösung enthaltenen Anion unabhängig sind. Das ist nach den Messungen von Jahn auch in der Tat der Fall:

$$Ag, Ag_2\,SO_4 \parallel Cu\,SO_4, Cu \left\{ \begin{array}{ll} \text{Chemische Wärme} \;.\;. & 29{\cdot}72 \text{ Kal.} \\ \text{Stromwärme} \;.\;.\;.\;.\;.\;. & 19{\cdot}28 \\ \text{Helmholtzwärme} \;.\;.\;. & 10{\cdot}44 \end{array} \right.$$

Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Helmholtzwärmen der Elemente in erster Linie durch die Peltierwärmen an den Kontaktflächen zwischen den Metallen und den elektrolytischen Lösungen bedingt sind.

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Elementes von dem Druck.

Wir hatten bei unseren vorstehenden Betrachtungen die in dem Element während des Stromdurchganges auftretenden Volumänderungen vernachlässigt. Es war das zulässig, da dieselben sehr klein sind, praktisch also kaum in Betracht kommen. Es ist aber theoretisch von großem Interesse zu untersuchen, welchen Einfluß dieselben vielleicht auszuüben vermögen.

Wir haben dann die freie Energie bei konstantem Druck in Betracht zu ziehen:

$$\mathfrak{F}_p = U + p\,V - T\,S$$

und wir erhalten, wenn wir als einzigen Parameter II_a die das Element durchfließende Elektrizitätsmenge ε in Betracht ziehen, das System von Gleichungen:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\,\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\,\frac{\partial V}{\partial \varepsilon} + E\right)$$

wenn E wieder die elektromotorische Kraft des betrachteten Elementes bezeichnet ($E = P_a$).

Differentiieren wir die zweite Gleichung nach ε, die dritte hingegen nach p, so erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \varepsilon \partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial p} + p\,\frac{\partial^2 V}{\partial \varepsilon \partial p}\right)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial \varepsilon} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial \varepsilon} + p\,\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial \varepsilon} + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial E}{\partial p}\right)$$

und durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung gibt nichts anderes als die in dem Element eintretende Volumänderung, während dasselbe von der Elektrizitätsmenge 1 durchflossen wird. Ist

$$\frac{dV}{d\varepsilon} > 0$$

tritt also in dem Element während des Stromdurchganges eine Volumvermehrung ein, so muß

$$\frac{dE}{dp} < 0$$

sein, dann muß also die elektromotorische Kraft des Elementes mit steigendem Druck sinken. Ist hingegen

$$\frac{dV}{d\varepsilon} < 0$$

tritt also in dem Elemente während des Stromdurchganges eine Volumverminderung ein, so muß:

$$\frac{dE}{dp} > 0$$

sein, dann muß die elektromotorische Kraft des Elementes also mit steigendem Druck steigen.

Dieser zuerst von Duhem abgeleitete Satz ist durch Gilbault[1]) experimentell bestätigt worden. Derselbe fand für die einer Druckänderung von 100 Atmosphären entsprechende Zunahme der elektromotorischen Kraft in $\frac{1}{10000}$ Volt:

	berechnet	gefunden
Daniellsches Element		
20 % $ZnSO_4$	+ 5·17	+ 5
27·5 % $ZnSO_4$	+ 2·20	+ 2
Element von Warren de la Rue		
1 % $ZnCl_2$	+ 6·62	+ 7
	— 5·04	— 5
Planté's Akkumulator		
8·8 % H_2SO_4	— 12·7	— 12
Bunsens Element	— 383	— 405

[1]) Comptes rendus **113**, 465 (1891).

Freie Energie und chemisches Gleichgewicht.

Unsere bisherigen thermodynamischen Betrachtungen haben uns die wichtigen Beziehungen zwischen der Helmholtzwärme eines Elementes und der Veränderlichkeit seiner elektromotorischen Kraft mit der Temperatur sowie zwischen der während des Stromdurchganges in dem Element eintretenden Volumänderung und der Veränderlichkeit seiner elektromotorischen Kraft mit dem Drucke kennen gelehrt.

Es fragt sich nun, ob man nicht die bei einer chemischen Reaktion eintretende Vermehrung der freien Energie und somit die zu erwartende elektromotorische Kraft vorherbestimmen könnte. Das ist, wie van 't Hoff zuerst gezeigt hat, möglich, wenn es sich um eine sogenannte reversible chemische Reaktion handelt, d. h. um eine Reaktion, die nicht vollständig in der einen Richtung verläuft, sondern die infolge des gleichzeitigen Eintretens zweier in ihren Wirkungen entgegengesetzten Reaktionen bei einem bestimmten Gleichgewicht stehen bleibt. So lange es sich um verdünnte Lösungen handelt, lassen sich die Verhältnisse vollkommen mit Hilfe der von Planck abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen übersehen.

Gesetzt, es handle sich um die reversible Reaktion:

$$\mathrm{Tl\,Cl + K\,Cy\,S\,aq} \rightleftarrows \mathrm{Tl\,Cy\,S + K\,Cl\,aq}$$

und zwar möge die Reaktion von links nach rechts verlaufen, es mögen also die Rhodanionen auf festes Thalliumchlorid einwirken, so daß Chlorionen in die Lösung in Gestalt von Chlorkalium eintreten und Rhodanionen durch die Ausfällung von Thalliumrhodanid aus der Lösung verschwinden. Die dadurch eintretende Verminderung des frei verwandelbaren Anteiles der chemischen Energie beträgt:

$$-\,dU + T\,dS$$

Nun beträgt nach den früher abgeleiteten Formeln die Vergrößerung der Entropie, die durch den Eintritt eines Chloriones und den Austritt eines Rhodaniones bedingt wird:

$$T\,(\sigma_{Cl} - R \lg C_{Cl}) - T\,(\sigma_{Cy\,S} - R \lg C_{Cy\,S}) = T\,dS$$

wenn σ_{Cl}, beziehlich $\sigma_{Cy\,S}$ die von der Konzentration unabhängige Entropie eines gelösten Chloriones beziehlich eines in verdünnter Lösung befindlichen Rhodaniones, C_{Cl} beziehlich $C_{Cy\,S}$ die betreffenden Konzentrationen der Ionen in der Lösung bezeichnen. Die Konzentrationsänderung der Thalliumionen kommt nicht in Betracht, da nach den früher besprochenen Messungen von Noyes und Abbot Thalliumchlorid und Thalliumrhodanid sehr angenähert dieselbe Löslichkeit haben. Bezeichnen wir die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration der Chlorionen, beziehlich der Rhodanionen in der verdünnten Lösung mit c_{Cl}, beziehlich $c_{Cy\,S}$, so ist nach Planck die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\lg \frac{c_{Cl}}{c_{Cy\,S}} = \frac{\varphi_{Cl} - \varphi_{Cy\,S}}{R} \text{ oder:}$$

$$R \lg \frac{c_{Cl}}{c_{Cy\,S}} = \varphi_{Cl} - \varphi_{Cy\,S} = \sigma_{Cl} - \sigma_{Cy\,S} - \frac{u_{Cl} - u_{Cy\,S} + p\,(v_{Cl} - v_{Cy\,S})}{T}$$

so daß wir erhalten:

$$R\,T \lg \frac{c_{Cl}}{c_{Cy\,S}} = T\,(\sigma_{Cl} - \sigma_{Cy\,S}) - \partial U$$

Für den Verlust an freier Energie ergibt sich demnach der Wert:

$$- d U + T \delta S = - \delta U + T (\sigma_{Cl} - \sigma_{CyS}) - T R (\lg C_{Cl} - \lg C_{CyS}) =$$

$$= R T \left[\lg \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg \frac{c_{CyS}}{c_{Cl}} \right]$$

oder da $\frac{c_{CyS}}{c_{Cl}}$ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gemäß der obigen Gleichgewichtsbedingung eine Konstante ist, die wir mit k bezeichnen wollen, so nimmt unsere Formel die Gestalt an:

$$R T \left[\lg \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg k \right] = - \delta U + T \delta S$$

Die Änderung der freien Energie gibt die Stromenergie; beziehen wir dieselbe auf den Umsatz der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Ionenmenge, so erhalten wir die durch den betreffenden Umsatz zu erzielende elektromotorische Kraft.

Die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Anzahl von Chlorionen, beziehlich Rhodanionen betrage δn. Bezeichnen wir wieder die jeder Valenzstelle eines Ion eigentümliche elektrostatische Ladung mit ε, so ist

$$\delta n = \frac{1}{\mu . \varepsilon}$$

In unserem Falle, wo es sich um einwertige Ionen handelt, ist $\mu = 1$ zu setzen, so daß wir erhalten:

$$E = \frac{R T}{\varepsilon} \left[\lg \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg k \right]$$

Um mit Hilfe dieser Formel die elektromotorische Kraft E berechnen zu können, haben wir für R und ε ihre Zahlenwerte:

$$831{\cdot}5 \times 10^5, \text{ beziehlich } 9658$$

einzusetzen. Dadurch erhalten wir:

$$E = 8609 \; T \left[\lg \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg k \right] \text{ abs. E.}$$

Wollen wir die elektromotorische Kraft in Volt messen, so ist diese Gleichung mit 10^{-8} zu multiplizieren, wodurch sie übergeht in:

$$E = 0{\cdot}86 \; T \left[\lg \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg k \right] \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

Um schließlich die unbequeme Rechnung mit natürlichen Logarithmen zu vermeiden, wollen wir dieselben durch Division mit

$$\lg_{10} e = 0{\cdot}4343$$

in gemeine Logarithmen verwandeln, wir erhalten dann:

$$E = 0{\cdot}0002 \; T \left[\lg_{10} \frac{C_{CyS}}{C_{Cl}} - \lg_{10} k \right] \text{ Volt}$$

Nach dieser Formel müßte sich die elektromotorische Kraft der Kombination:

$$Tl, TlCl, KCl \parallel KCyS, TlCyS, Tl$$

bis auf Größen zweiter Ordnung, die durch die Potentialdifferenz an der Grenzfläche der beiden Lösungen bedingt sind, berechnen lassen.

Messungen von Knüpffer[1]) haben die Folgerungen der thermodynamischen Theorie in der Tat mit großer Annäherung bestätigt.

Die direkte Bestimmung der Gleichgewichtskonstante durch chemische Analyse der im Gleichgewicht befindlichen Lösungen ergab für die unter t verzeichneten Temperaturen:

t	k
39·9° C	0·85
20·0°	1·24
0·8°	1·74

Es folgt aus unserer thermodynamisch abgeleiteten Formel, daß

$$E = o$$

sein muß, für

$$\frac{C_{Cy\,S}}{C_{Cl}} = k$$

es ist dagegen

$$E > o \text{ für } \frac{C_{Cl}}{C_{Cy\,S}} < k \text{ und } E < o \text{ für } \frac{C_{Cl}}{C_{Cy\,S}} > k$$

Das Element erleidet also bei dem Durchgang durch die dem Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationen einen Polwechsel.

Die Werte für das Verhältnis $\frac{C_{Cl}}{C_{Cy\,S}}$, die bei den verschiedenen Temperaturen zur Anwendung kamen, waren:

t	I	II
39·9° C	0·83	1·50
20·0°	0·84	1·52
0·8°	0·84	1·55

Gibt man dem Strom, der Rhodanionen zum Verschwinden und Chlorionen zum Entstehen bringt, das positive Vorzeichen, so betragen die gemessenen elektromotorischen Kräfte in Millivolt:

t	I	II	k
39·9 C	1·0	— 14·1	0·85
20·0	10·5	— 4·8	1·24
0·8	17·5	3·7	1·74

Der von der Theorie vorhergesehene Polwechsel tritt also in der Tat ein. Mit welcher Annäherung die Theorie quantitativ durch die Messungen bestätigt wurde, ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

t	E_I		E_{II}	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
39·9 C	0·6	1·0	— 15·3	— 14·1
20·0	9·8	10·5	— 5·2	— 4·8
0·8	17·1	17·5	2·7	3·7

Die Übereinstimmung zwischen den vorausberechneten und den gefundenen elektromotorischen Kräften ist also eine sehr befriedigende.

Für die reversible Reaktion

$$PbSO_4 + 2\,NaJ \rightleftarrows PbJ_2 + Na_2SO_4$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **26**, 255 (1898).

hat Findlay[1]) die uns augenblicklich beschäftigende Formel mit großer Annäherung bestätigt. Durch direkte chemische Analyse war für eine Temperatur von 25° C die dieser Reaktion entsprechende Gleichgewichtskonstante zu

$$k = 0{\cdot}25 \text{ bis } 0{\cdot}30$$

bestimmt worden. Die elektromotorischen Kräfte der Kombination:

$$Pb, PbJ_2\ NaJ \text{ gel.} \parallel Na_2SO_4 \text{ gel. } PbSO_4, Pb$$

müßten sich also für verschiedene Verhältnisse der Konzentrationen der angewendeten Lösungen mit Hilfe der obigen Formel berechnen lassen. Setzen wir:

$$\frac{(C_{NaJ})^2}{C_{Na_2SO_4}} = a$$

so ergeben sich die folgenden Resultate:

a	E berechnet	E gefunden
0·1103	0·0105 Volt	0·010 Volt
0·1060	0·0025	0·002
0·02942	0·0274	0·028
0·05496	0·0194	0·020

Also auch hier besteht eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten elektromotorischen Kräften.

Bei den Messungen von Haber und Russ[2]) handelte es sich um die reversible Reduktion des Chinon zu Hydrochinon durch Wasserstoff nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2H \rightleftarrows C_6H_6O_2$$

in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung. Es verschwinden dabei zwei Wasserstoffionen, nach der van 't Hoffschen Formel sollte daher die elektromotorische Kraft der Kette:

$$Pt \begin{matrix} \text{Chinon} \\ \text{Hydrochinon} \end{matrix} \Bigg| H_2, Pt$$

wobei als Elektrolyt an beiden Elektroden dieselbe alkoholische Auflösung von Schwefelsäure zu benützen ist, betragen:

$$E = \frac{RT}{2\varepsilon}\left[\lg \frac{C_{C_6H_4O_2}\, C^2{}_H}{C_{C_6H_6O_2}} - \lg k\right]$$

Ein äquimolekulares Gemenge von Chinon und Hydrochinon läßt sich leicht durch Auflösen des Chinhydron herstellen, da sich dasselbe in verdünnten Auflösungen im weitesten Maße in seine beiden Komponenten spaltet. Da die Wasserstoffionen immer dieselbe Konzentration behalten, sofern man dieselbe Säure als Lösungsmittel benützt, so muß der Theorie nach die elektromotorische Kraft der Kette von der Konzentration des Chinhydron unabhängig sein, da ja die relativen Konzentrationen des Chinon und des Hydrochinon dabei unverändert bleiben. Das haben Haber und Russ in der Tat bestätigt. Sie erhielten bei 25° C unter Benutzung der unter C verzeichneten Konzentrationen des Chinhydron die folgenden elektromotorischen Kräfte:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **34**, 409 (1900).
[2]) Ibid. **47**, 257 (1904).

C	E
0·0031	0·7405 Volt
0·0062	0·7415
0·0125	0·7420
0·025	0·7425
0·050	0·7425

Ändert man das Verhältnis der Konzentrationen des Chinon und des Hydrochinon, so muß nach der van 't Hoffschen Formel auch die elektromotorische Kraft des Elementes einen anderen Wert haben.

Haber und Russ stellten z. B. Elemente mit konstanter Konzentration des Hydrochinon (C_2), aber wechselnder Konzentration des Chinon (C_1) zusammen. Die bei 25° C gefundenen elektromotorischen Kräfte waren:

C_1	C_2	E	Δ
0·0031	0·1	0·7053 Volt	
0·0062	0·1	0·7146	0·0093
0·0125	0·1	0·7223	0·0077
0·025	0·1	0·7307	0·0084
0·05	0·1	0·7402	0·0095
			0·0087

Der Theorie nach sollten die unter Δ verzeichneten Differenzen der elektromotorischen Kräfte

$$\frac{RT}{2\varepsilon} \lg 2 = 0{\cdot}089 \text{ Volt}$$

betragen. Die gefundenen Differenzen stimmen mit den berechneten so angenähert überein, daß die Theorie auch nach dieser Richtung hin als bestätigt betrachtet werden kann.

Man kann nun mit Hilfe der van 't Hoffschen Formel umgekehrt auch aus den gemessenen elektromotorischen Kräften die Gleichgewichtskonstante berechnen für Reaktionen, wo der direkten Bestimmung dieser Größe unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen.

Das ist z. B., wie Bodenstein gefunden hat, für Bromwasserstoff und in noch höherem Grade für Chlorwasserstoff der Fall, während für Jodwasserstoff, wie derselbe Forscher durch seine bekannten meisterhaften Messungen erwiesen hat, die verschiedenen Temperaturen entsprechende Gleichgewichtskonstante direkt bestimmbar ist.

Für den Chlorwasserstoff muß nach der van 't Hoffschen Formel:

$$E = \frac{RT}{2\varepsilon}\left[\lg \frac{C_{H_2} C_{Cl_2}}{C^2_{HCl}} - \lg k\right]$$

oder:

$$\lg k = \lg \frac{C_{H_2} C_{Cl_2}}{C^2_{HCl}} - E\frac{2\varepsilon}{RT}$$

sein. Für die Konzentrationen der drei in Betracht kommenden Gase kann man in diese Formel die ihnen proportionalen Partialspannungen derselben Gase über der für die Elemente zu benützenden Salzsäure einsetzen.

Dolezalek hat für die Zwecke einer später eingehend zu besprechenden Untersuchung für Salzsäure alle für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante nötigen Daten bestimmt.

Bodenstein und Geiger[1]) haben aus seinen Versuchsergebnissen und den von ihnen gemessenen elektromotorischen Kräften mit Hilfe der obigen Formel die folgenden Werte für die Gleichgewichtskonstante bei 30⁰ C berechnet:

p_{HCl}	$p_{H_2} = p_{Cl_2}$	E	$\lg_{10} k$
0·24 *mm*	750 *mm*	1·190 Volt	— 32·58
0·69	750	1·147	— 32·25
134·00	621	1·005	— 32·26
189·00	566	0·999	— 32·36
313·00	442	0·981	— 32·41
337·00	415	0·974	— 32·33
		Mittel	— 32·37

Darnach würde sich für 30⁰ C die Gleichgewichtskonstante zu

$$k = 42 \times 10^{-34}$$

ergeben, d. h. es wären bei dieser Temperatur

$$6{\cdot}6 \times 10^{-15} \text{ Prozente}$$

der Chlorwasserstoffsäure in Wasserstoff und Chlor zerfallen.

Die genannten beiden Forscher haben für dieselbe Temperatur die nötigen Daten ermittelt, um die Gleichgewichtskonstante für Bromwasserstoff berechnen zu können. Die Ergebnisse ihrer Messungen waren die folgenden:

p_{HBr}	p_{Br_2}	p_{H_2}	E	$\lg_{10} k$
12·0 *mm*	0·682 *mm*	742·5 *mm*	0·573 Volt	— 18·48
2·25	1·509	753·6	0·625	— 18·49
1·19	1·448	760·6	0·636	— 18·31
			Mittel	— 18·43

Darnach beträgt bei 30⁰ C die Dissoziationskonstante des Bromwasserstoffes:

$$k = 38 \times 10^{-20}$$

es sind also:

$$6 \times 10^{-8} \text{ Prozente}$$

der Säure bei dieser Temperatur in ihre Elemente zerfallen.

Rechnet man mit Hilfe der Formel:

$$\frac{d \lg k}{d T} = \frac{q}{R T^2}$$

unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Bildungswärmen mit der Temperatur diese Gleichgewichtskonstanten auf eine Temperatur von 327⁰ C um, so erhält man:

$$\text{für } HCl: k = 55 \times 10^{-18}$$
$$\text{für } HBr: k = 3{\cdot}2 \times 10^{-10}$$

während Bodenstein für die Jodwasserstoffsäure bei derselben Temperatur:

$$k = 1{\cdot}36 \times 10^{-2}$$

direkt bestimmt hat.

Peters[2]) hat die durch die reversible Reaktion

$$FeCl_3 + Hg \rightleftarrows FeCl_2 + HgCl$$

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **49**, 70 (1904).
[2]) Ibid. **26**, 193 (1898).

zu erzielende freie Energie gemessen. Es wurden die Potentialdifferenzen von Mischungen aus Ferrichlorid und Ferrochlorid gegen die Ostwaldsche Normalelektrode, d. h. eine mit Kalomel überschüttete Quecksilberelektrode unter einer normalen Kaliumchloridlösung gemessen. Dabei wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen als unendlich klein vernachlässigt und ebenso wurde die Potentialdifferenz zwischen der Lösung der beiden Eisensalze und der in sie getauchten Platinelektrode gleich Null gesetzt. Die Formel für die Potentialdifferenz ist in derselben Weise abzuleiten wie für die von Knüpffer untersuchte Kombination. Bezeichnen wir die Konzentration der Ferroionen mit $C_{Fe^{++}}$, die der Ferriionen mit $C_{Fe^{+++}}$, so ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon}\left[\lg \frac{C_{Fe^{++}}}{C_{Fe^{+++}}} - \lg k\right]$$

oder für $T = 292$ und nach Umwandlung der natürlichen Logarithmen in Briggische:

$$E = 0{\cdot}0575 \left[\lg_{10} \frac{C_{Fe^{++}}}{C_{Fe^{+++}}} - \lg_{10} k\right] \text{ Volt}$$

Ist E bekannt, so läßt sich mit Hilfe dieser Formel die Gleichgewichtskonstante k berechnen. Setzen wir:

$$A = 0{\cdot}0575 \lg_{10} k$$

so lassen sich die Resultate der Messungen von Peters in der folgenden Tabelle vereinigen:

Mischungsverhältnis in %		E in Volt gegen die Normalelektrode	A
0·5 Fe^{++}	+ 99·5 Fe^{+++}	0·296	0·428
1	+ 99	0·313	0·427
2	+ 98	0·331	0·428
4	+ 96	0.347	0·426
6	+ 94	0·361	0·430
8	+ 92	0·368	0·429
10	+ 90	0·375	0·430
20	+ 80	0·391	0·426
30	+ 70	0·408	0·429
40	+ 60	0·419	0·429
50	+ 50	0·427	0·427
60	+ 40	0·436	0·426
70	+ 30	0·448	0·427
80	+ 20	0·462	0·427
90	+ 10	0·483	0·428

etc.

Die zu mischenden Lösungen bestanden aus $\frac{1}{20}$ Mol. Ferrochlorid und $\frac{1}{10}$ Mol. Ferrichlorid aufgelöst in 0·1 normaler Salzsäure. Das A hat sich also in der Tat als konstant erwiesen.

Für die Gleichgewichtskonstante erhalten wir im Mittel den Wert:

$$k = 10^{7{\cdot}45}$$

Fredenhagen[1]) hat diese Resultate von Peters bei seinen späteren Messungen vollkommen bestätigt gefunden.

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **29**, 396 (1902).

Durch Zusatz von Natriumfluorid zu einer Ferrisalzlösung bringt man die Ferri-
n nahezu vollständig zum Verschwinden, da, wie Peters nachgewiesen hat, die
nplexe Verbindung:

$$Na_3\,Fe^{\cdot}F_6 + \tfrac{1}{2}\,H_2O$$

steht. Die Konzentration der Ferroionen hingegen wird durch den Zusatz von triumfluorid nicht wesentlich geändert. Dementsprechend müßte ein Zusatz von triumfluorid zu der gemischten Lösung der beiden Eisensalze eine bedeutende eigerung der elektromotorischen Kraft der obigen Kette zur Folge haben. Das hat eters auch in der Tat gefunden.

Analoge Versuche sind von Daneel[1]) für die reversible Reaktion:

$$Ag\,J + H \rightleftarrows H\,J + Ag$$

urchgeführt worden. Die dieser Reaktion entsprechende Gleichgewichtskonstante eß sich direkt mit ziemlich großer Genauigkeit ermitteln, allein die elektrometrische rüfung dieses Wertes mit Hilfe der elektromotorischen Kraft der Kombination:

$$Ag,\ Ag\,J + H\,J \mid H\,J,\ H_2\,Pt$$

ihrte zu keinen befriedigenden Ergebnissen: offenbar infolge der Störungen, welche ie große Unbeständigkeit der Jodwasserstoffsäure verursacht.

Das durch die Messungen von Peters angeregte Problem des Gleichgewichtes wischen den verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Metalles führt zu iner Reihe von Schlüssen, die sowohl in chemischer als in elektrochemischer Hinicht ein ganz hervorragendes Interesse bieten.

Um ein Eisenatom in ein Ferroion zu verwandeln, muß man es mit dem elektrichen Elementarquantum:

$$2\,\varepsilon = 2 \times 9658$$

den, oder in Zeichen

$$Fe + 2\,\varepsilon = Fe^{++}$$

Um anderseits ein Ferroion in ein Ferriion zu verwandeln, muß der Prozeß

$$Fe^{++} + \varepsilon = Fe^{+++}$$

blaufen, während endlich bei der Verwandlung eines Eisenatomes in ein Ferriion ie Aufladung der Elektrizitätsmenge

$$3\,\varepsilon = 3 \times 9658$$

u bewerkstelligen ist, also in Symbolen:

$$Fe + 3\,\varepsilon = Fe^{+++}$$

Wir bezeichnen mit Luther[2]) die niedrigste Oxydationsstufe des Metalles mit , die mittlere mit M und endlich die höchste mit H.

Die Änderung der freien Energie bei dem Übergang der niedrigsten Oxytionsstufe in ein gelöstes Ion der mittleren oder höchsten Oxydationsstufe ist geben durch den Ausdruck:

$$\delta\,\mathfrak{F}_{N\to M} = \delta\,U_{N\to M} - T\,(\sigma_M - s_m - R\,\lg C_M)$$

ziehlich

$$\delta\,\mathfrak{F}_{N\to H} = \delta\,U_{N\to H} - T\,(\sigma_H - s_m - R\,\lg C_H)$$

Bei dem Übergang der mittleren Oxydationsstufe in die höchste verändert sich freie Energie um den Betrag:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **33**, 415 (1900).
[2]) Ibid. **34**, 489 (1900); **36**, 385 (1901).

$$\delta \mathfrak{F}_{M \to H} = \delta U_{M \to H} - T \left(\sigma_H - \sigma_M - R \lg \frac{C_H}{C_M} \right)$$

Da nun jedenfalls

$$\delta U_{N \to H} = \delta U_{N \to M} + \delta U_{M \to H}$$

sein muß, so erhalten wir auch:

$$\delta \mathfrak{F}_{N \to H} = \delta \mathfrak{F}_{N \to M} + \delta \mathfrak{F}_{M \to H}$$

d. h. bei dem direkten Übergang des Metalles zu der höchsten Oxydationsstufe tritt dieselbe Änderung der freien Energie ein wie bei dem stufenweisen Übergange des Metalles zu der mittleren Oxydationsstufe und von dieser zu der höchsten Oxydationsstufe.

Um nun aber die bei dem Übergange eines elektrisch neutralen Eisenatomes zu einem Ferro-, beziehlich Ferriion aufzuladende Elektrizitätsmenge 2ε, beziehlich 3ε auf das Potential

$$\text{Metall} \mid \text{Ferrosalzlösung} = \Psi_{N \to M}$$

beziehlich

$$\text{Metall} \mid \text{Ferrisalzlösung} = \Psi_{N \to H}$$

zu heben, ist die Arbeit

$$2\varepsilon \Psi_{N \to M} \text{ beziehlich } 3\varepsilon \Psi_{N \to H}$$

zu leisten, und um die bei dem Übergange von Ferroionen zu Ferriionen aufzuladende Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$ auf das Potential $\Psi_{M \to H}$ zu heben, ist die Arbeitsleistung:

$$\varepsilon \Psi_{M \to H}$$

nötig. Diese Arbeitsleistungen werden aber durch die entsprechenden Abnahmen der freien Energie gegeben, so daß wir erhalten:

$$2\varepsilon \Psi_{N \to M} = -\delta \mathfrak{F}_{N \to M}; \quad 3\varepsilon \Psi_{N \to H} = -\delta \mathfrak{F}_{N \to H}$$

$$\varepsilon \Psi_{M \to H} = -\delta \mathfrak{F}_{M \to H}$$

Daraus folgt nach dem soeben erwiesenen Satze bezüglich des Verhältnisses der drei Energieänderungen zueinander:

$$\Psi_{N \to H} = \frac{2\Psi_{N \to M} + \Psi_{M \to H}}{3}$$

Oder ganz allgemein, wenn bei dem Übergange der niedrigsten Oxydationsstufe in die mittlere $a\varepsilon$, bei dem Übergange der mittleren Oxydationsstufe in die höchste $b\varepsilon$ und folglich bei dem Übergange der niedrigsten Oxydationsstufe in die höchste $(a + b)\,\varepsilon$ Elektrizitätseinheiten aufzuladen sind, so ist:

$$\Psi_{N \to H} = \frac{a\Psi_{N \to M} + b\Psi_{M \to H}}{a + b}$$

Gemäß diesem von Luther abgeleiteten Satze liegt also die zur Oxydation des Metalles zur höchsten Oxydationsstufe nötige Potentialdifferenz stets in der Mitte zwischen den beiden Potentialdifferenzen, die zur Oxydation des Metalles zur mittleren Oxydationsstufe, beziehlich der letzteren zur höchsten Oxydationsstufe nötig ist.

Tritt eine Änderung der Ionenkonzentrationen ein, so benötigt dieser Satz einer kleinen Modifikation, die nach den früher für die Änderungen der freien Energie aufgestellten Ausdrücken ohne jedwede Schwierigkeit anzubringen ist.

Der Satz von Luther ließe sich experimentell prüfen, wenn es möglich wäre, die Ionenkonzentrationen einwandfrei zu bestimmen. Luther und Wilson[1]) haben für den Übergang des Kupfers in Cuproionen und Cupriionen sowie den Übergang dieser beiden Ionenarten ineinander die soeben abgeleitete Beziehung experimentell zu prüfen versucht. Die in Betracht kommenden Prozesse sind:

$$Cu + \overline{Cl} + \varepsilon = CuCl\ (\text{fest}) = N \rightarrow M$$

$$Cu + 2\varepsilon = \overset{++}{Cu}\ (\text{gelöst}) = N \rightarrow H$$

$$CuCl\ (\text{fest}) + \varepsilon = \overset{++}{Cu} + \overline{Cl} = M \rightarrow H$$

Für diesen Fall ist

$$a = b = 1$$

zu setzen. Der dem Prozeß:

$$Cu + 2\varepsilon = \overset{++}{Cu}$$

entsprechende Potentialsprung ist zu messen beim Eintauchen einer Kupferelektrode in eine Cuprisalzlösung; der dem Prozeß:

$$Cu + \overline{Cl} + \varepsilon = CuCl$$

entsprechende Potentialsprung wurde gemessen mit Hilfe einer mit festem Cuprochlorid überschichteten Kupferelektrode, die von einer mit Cuprochlorid gesättigten Chloridlösung bespült war. Den dem Prozeß:

$$\overset{+}{Cu} + \varepsilon = \overset{++}{Cu}$$

entsprechenden Potentialsprung endlich maßen die genannten Forscher mit Hilfe einer Platinelektrode, welche von einer Lösung bespült war, die sowohl Cupri-Ionen als Chlorionen enthielt und mit Cuprochlorid gesättigt war. Die Ergebnisse der Messungen stimmten mit den Forderungen der Theorie sehr angenähert überein.

Luther hat an den von ihm abgeleiteten Satz einige interessante chemische Betrachtungen geknüpft. Der besagte Satz kann über die Reihenfolge der Potentialsprünge:

$$\psi_{N \rightarrow M},\ \psi_{M \rightarrow H},\ \psi_{N \rightarrow H}$$

nur das eine aussagen, daß $\psi_{N \rightarrow H}$ stets in der Mitte zwischen $\psi_{N \rightarrow M}$ und $\psi_{M \rightarrow H}$ liegen muß.

Es ist bekannt, daß, wenn man metallisches Eisen und Ferri-Ionen zusammenbringt, beide ihrer Menge nach abnehmen und Ferro-Ionen bilden. Baut man nun ein Element auf nach dem Schema

$$Fe,\ \overset{++}{Fe}\ \|\ \overset{++}{Fe},\ \overset{+++}{Fe},\ Pt$$

so muß in demselben bei Kurzschluß derselbe Prozeß ablaufen. Die Menge der in dem System vorhandenen Ferro-Ionen muß steigen, die Menge des Eisens hingegen sowie die der Ferri-Ionen muß sinken. Der Strom muß also innerhalb des Elementes vom Eisen zum Platin fließen. Daraus folgt, daß der Potentialsprung:

$$Fe \rightarrow \overset{++}{Fe} > \overset{++}{Fe},\ \overset{+++}{Fe},\ Pt$$

sein muß. In der Tat fand Neumann, auf dessen Messungen wir später ausführlich zurückkommen werden:

$$Fe,\ \overset{++}{Fe} = +\ 0{\cdot}08\ \text{Volt} = \psi_{N \rightarrow M}$$

und Peters:

$$\overset{++}{Fe},\ \overset{+++}{Fe},\ Pt = -\ 0{\cdot}99\ \text{Volt} = \psi_{M \rightarrow H}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 34, 488 (1900).

woraus sich nach dem Satze von **Luther**:

$$\psi_{N \to H} = \frac{0{\cdot}16 - 0{\cdot}99}{3} = 0{\cdot}28 \text{ Volt}$$

berechnet. Umgekehrt hätte man aus den von **Neumann** und **Peters** gemessenen Potentialsprüngen vorhersagen können, daß beim Zusammenbringen von metallischem Eisen und Ferri-Ionen Ferro-Ionen unter Verbrauch der Bestandteile des ursprünglichen Systemes entstehen müssen, da der mittleren Oxydationsstufe ein höheres Oxydationspotential zukommt als der höchsten.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse für die beiden Oxydationsstufen des Kupfers, da wir wissen, daß die mittlere Oxydationsstufe — die Cupro-Ionen — spontan in Kupfer und Cupri-Ionen zerfallen.

Könnten wir also ein Element aufbauen nach dem Schema:

$$Cu, \overset{+}{Cu} \mid \overset{+}{Cu}, \overset{++}{Cu}, Pt$$

so müßte in demselben derselbe Prozeß ablaufen, der Strom müßte aber in dem kurzgeschlossenen Element vom Platin zum Kupfer fließen, d. h. die Menge der Cupro-Ionen müßte abnehmen, die des Kupfers jedoch und der Cupri-Ionen müßte zunehmen. Daraus folgt für diesen Fall:

$$\psi_{M \to H} > \psi_{N \to H} > \psi_{N \to M}$$

Es ergibt sich daraus, daß die mittlere Oxydationsstufe — die Cupro-Ionen — ein stärkeres Reduktionsmittel sein müssen als das metallische Kupfer. Wir werden also durch diese Betrachtungen zu dem scheinbar paradoxen, aber doch vollkommen einwandfreien Schluß geführt, daß man durch Oxydation des metallischen Kupfers zu Cupro-Ionen zu einem stärkeren Reduktionsmittel, durch Reduktion der Cupri-Ionen hingegen zu Cupro-Ionen zu einem stärkeren Oxydationsmittel gelangt, als die oxydierte, beziehlich reduzierte Substanz war.

Die Werte dieser Potentialsprünge verschieben sich bei Änderungen der Konzentrationen. Eine ganz besondere Untersuchung erheischt der Fall, daß die Konzentrationen dem chemischen Gleichgewicht zwischen den drei Oxydationsstufen N, M, H entsprechen.

Die Bedingung für das chemische Gleichgewicht ist:

$$\nu_N \lg C_N + \nu_M \lg C_M + \nu_H \lg C_H = \frac{1}{R} (\nu_N \varphi_N + \nu_M \varphi_M + \nu_H \varphi_H)$$

oder:

$$R\,T (\nu_N \lg C_N + \nu_M \lg C_M + \nu_H \lg C_H) = T (\nu_N s_N + \nu_M s_M + \nu_H s_H) -$$
$$- (\nu_H u_H + \nu_M u_M + \nu_H u_H) - p (\nu_N v_N + \nu_M v_M + \nu_H v_H)$$

Die relativen Werte von ν_N, ν_M, ν_H lassen sich durch die folgende einfache Betrachtung ermitteln. Es gehe der Prozeß vor sich:

$$\nu_H M^{(a+b)} + \nu_N M \rightleftarrows \nu_M M^{a}$$

wo a wieder die Anzahl der Elementarladungen bezeichnet, die zum Übergang von N zu M, b die Anzahl dieser Ladungen, die zum Übergang von M zu H nötig sind. Es müssen offenbar die Bedingungen erfüllt sein:

$$\nu_H (a + b) = \nu_M a$$

also:

$$\nu_H = \nu_M \frac{a}{a+b}$$

so ergibt sich:

$$\nu_H = \frac{a}{b} \text{ und } \nu_M = - \frac{a+b}{b}$$

Setzen wir diese Größen ein, ordnen wir etwas anders und vernachlässigen wir die Volumänderungen, die sekundäre Größen sind, so geht unsere obige Gleichgewichtsbedingung über in:

$$- \partial U_{N \to M} + T \left(\sigma_M - \sigma_N - R \lg \frac{C_M}{C_N} \right)$$

$$= - \frac{a}{b} \left[\partial U_{M \to H} + T \left(\sigma_H - \sigma_M - R \lg \frac{C_H}{C_M} \right) \right]$$

oder

$$- \partial \mathfrak{F}_{N \to M} = - \frac{a}{b} \partial \mathfrak{F}_{M \to H}$$

Nun ist aber:

$$a \varepsilon \Psi_{N \to M} = - \partial \mathfrak{F}_{N \to M}$$

$$b \varepsilon \Psi_{M \to H} = - \partial \mathfrak{F}_{M \to H}$$

Die Gleichgewichtsbedingung führt also zu der Beziehung

$$\Psi_{N \to M} = \Psi_{M \to H}$$

Ist aber diese Bedingung erfüllt, so folgt aus dem früher abgeleiteten Satze:

$$(a + b) \Psi_{N \to H} = a \Psi_{N \to M} + b \Psi_{M \to H}$$

die weitere Beziehung:

$$\Psi_{N \to H} = \Psi_{N \to M} = \Psi_{M \to H}$$

Entsprechen also die Konzentrationen der drei Oxydationsstufen dem chemischen Gleichgewicht, so sind die drei in Betracht kommenden Potentialsprünge einander gleich. Auch diese Folgerung der Theorie hat Luther[1]) experimentell bestätigt. Lösungen, die dem chemischen Gleichgewicht:

$$Cu + \overset{++}{Cu} \rightleftarrows 2 \overset{+}{Cu}$$

entsprachen, gaben mit Kupferelektroden sowie mit unangreifbaren Elektroden (Gold, Platin etc.) dieselbe Potentialdifferenz. Die in Millivolt gemessenen Potentialdifferenzen betrugen:

Kupfer	592 bis 593
Platin	592 „ 593
Gold	593
Silber	593
Quecksilber . . .	594

Abel[2]) hat das Problem des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Metalles weiter verfolgt. Die Resultate dieser Untersuchung bieten in erster Linie chemisches Interesse, weshalb auf dieselben hier nur hingewiesen werden kann.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **36**, 385 (1901).
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **26**, 361 (1901).

Theorie der Konzentrationsströme.

Die von v. Helmholtz angegebenen Kalomelelemente, welche, wie schon früher bemerkt wurde, aus einer mit Kalomel überschichteten Quecksilberelektrode sowie aus einer in Zinkchloridlösung getauchten Zinkelektrode bestehen, zeigen eine verschiedene elektromotorische Kraft je nach der Konzentration der Zinkchloridlösung, in welche die Zinkelektrode taucht. Es muß mithin zwischen zwei gegeneinander geschalteten Kalomelelementen, die mit verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen beschickt sind, eine Potentialdifferenz bestehen, welche angesichts der außerordentlich geringfügigen Löslichkeit des Kalomel in erster Linie auf eine Verschiedenheit der Potentialdifferenzen zwischen dem Zink und den verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen zurückzuführen ist.

Derartige Potentialdifferenzen zwischen verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Salzes bestehen in der Tat, wie James Moser zuerst nachgewiesen hat, und eine der ersten Anwendungen, welche v. Helmholtz von seiner Theorie der freien Energie machte, war die Ausarbeitung einer thermodynamischen Theorie dieser Konzentrationsströme.

Es leuchtet ein, daß die zu betrachtenden Vorgänge wesentlich verschieden sind, je nachdem man zwei Kalomelelemente mit verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen gegeneinanderschaltet oder zwei verschieden konzentrierte Zinkchloridlösungen mit je einer Zinkelektrode direkt in Kontakt setzt. Denn während sich in dem ersteren Falle die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Lösungen nur durch die in den Elementen ablaufenden chemischen Prozesse — Auflösung von Zink in dem anodischen, Abscheidung von Zink in dem kathodischen Elemente — ausgleichen können, wird im letzteren Falle, bei dem direkten Kontakt zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen der Ausgleich der Konzentration außer durch die angeführten chemischen Prozesse noch durch die Wanderung der Ionen bewerkstelligt. Wir haben also die Konzentrationselemente ohne Überführung von denen mit Überführung zu unterscheiden. Angesichts der Verschiedenheit der in den Elementen sich abwickelnden Prozesse wird auch die Theorie der beiden Arten von Konzentrationselementen verschieden ausfallen.

Wir betrachten zunächst die von v. Helmholtz[1]) für die

Konzentrationselemente ohne Überführung

ausgearbeitete Theorie.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei mit verschieden konzentrierten Lösungen beschickten Elementen ist berechnet, wenn es gelingt, den Verlust an freier Energie, also die Arbeitsleistung zu berechnen, die zum Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen in den beiden Elementen nötig ist. Dieser Arbeitsaufwand ist aber, wie v. Helmholtz gezeigt hat, auf folgende Weise berechenbar.

Eine Lösung enthalte n Molekulargewichte Wasser und s Molekulargewichte Salz, die Konzentration der Lösung läßt sich dann angeben durch den Bruch

$$h = \frac{n}{s}$$

[1]) Ges. Abh. 2, 979 ff. Ostwalds Klassiker Nr. 124, p. 37.

d. h. durch die Anzahl der Molekulargewichte Wasser, welche ein Molekulargewicht Salz aufgelöst enthalten. Das Molekulargewicht der Lösung ist n + s; bezeichnen wir also die freie Energie eines Molekulargewichtes der Lösung mit $\mathfrak{F}_h$, so können wir für die freie Energie unserer Lösung ansetzen:

$$\mathfrak{F} = (n + s)\, \mathfrak{F}_h = s\,(1 + h)\, \mathfrak{F}_h$$

Soll sich die Menge des Wassers ändern, die des Salzes hingegen nicht, so erhalten wir für jedes hinzugefügte Molekulargewicht Wasser die Vermehrung der freien Energie:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n} = s\,\frac{\partial .}{\partial h}\,[(1 + h)\,\mathfrak{F}_h]\,\frac{\partial h}{\partial n} = \frac{\partial .}{\partial h}[(1 + h)\,\mathfrak{F}_h]$$

da

$$\frac{\partial h}{\partial n} = \frac{1}{s}$$

ist. Der negative Wert des obigen Differentialquotienten gibt uns aber die Arbeitsleistung, welche nötig ist, um 1 Molekulargewicht Wasser aus reinem Wasser in die Lösung überzuführen. Diese Arbeitsleistung läßt sich noch auf einem anderen Wege berechnen. Wir brauchen zu dem Ende die Überführung des einen Molekulargewichtes Wasser aus reinem Wasser in die Lösung nur durch eine isotherme Destillation zu bewerkstelligen, und zwar können wir die besagte Destillation in den folgenden drei Etappen durchführen:

a) Man läßt ein Molekulargewicht Wasser aus reinem Wasser zu gesättigtem Dampf verdunsten. Die dabei geleistete Arbeit beträgt:

$$p_0\, v_0$$

p_0 = Spannung } des über reinem Wasser
v_0 = Molekularvolum } gesättigten Dampfes

b) Der Dampf wird von dem Wasser getrennt und ausgedehnt, bis er die Spannung p_1 und das Molekularvolumen v_1 des über der Lösung gesättigten Dampfes erreicht hat. Die bei dieser Ausdehnung zu leistende Arbeit beträgt:

$$\int_{v_0}^{v_1} p\, d\, v$$

c) Der Dampf wird über der Lösung kondensiert und ohne Arbeitsleistung mit der Lösung gemischt. Dabei wird die Arbeit:

$$-\, p_1\, v_1$$

geleistet.

Wir erhalten also im ganzen die Arbeitsleistung:

$$-\frac{d\,\mathfrak{F}}{\partial n} = p_0\, v_0 + \int_{v_0}^{v_1} p\, d\, v - p_1\, v_1$$

oder da man durch partielle Integration erhält:

$$\int_{v_0}^{v_1} p\, d\, v = p_1\, v_1 - p_0\, v_0 - \int_{p_0}^{p_1} v\, d\, p$$

so ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n} = \int_{p_0}^{p_1} v\, d p = \int_{\infty}^{h} v \frac{\partial p}{\partial h} d h = - \int_{h}^{\infty} v \frac{\partial p}{d h} d h = \frac{\partial .}{\partial h} [(1 + h) \mathfrak{F}_h]$$

Daraus erhält man unmittelbar durch Differentiation:

$$\frac{\partial^2}{\partial h^2} [1 + h) \mathfrak{F}_h] = + v_h \frac{\partial p}{\partial h}$$

Soll sich nun die Menge des Salzes ändern, die des Wassers aber konstant bleiben, so erhalten wir für die der Zuführung eines Molekulargewichtes Salz entsprechende Vergrößerung der freien Energie

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s} = (1 + h) \mathfrak{F}_h + s \frac{\partial .}{\partial h} [(1 + h) \mathfrak{F}_h] \frac{\partial h}{\partial s} =$$

$$= (1 + h) \mathfrak{F}_h - h \frac{\partial .}{\partial h} [1 + h) \mathfrak{F}_h]$$

da ja

$$\frac{\partial h}{\partial s} = - \frac{n}{s^2} = - \frac{h}{s}$$

ist. Nun kann aber die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette durch nichts anderes gegeben sein als durch die Verminderung der freien Energie, die durch die Überführung der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Anzahl von Molekulargewichten des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung herbeigeführt wird. Bezeichnen wir diese Salzmenge mit q und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette mit E, so erhalten wir:

$$- E = \left\{ (1 + h) \mathfrak{F}_h - h \frac{\partial .}{\partial h} [(1 + h) \mathfrak{F}_h] \right\} q$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial h} = + q h \frac{\partial^2}{\partial h^2} [(1 + h) \mathfrak{F}_h] = q h v_h \frac{\partial p}{\partial h}$$

Das gibt durch Integration:

$$E_2 - E_1 = q \int_1^2 h v \frac{\partial p}{\partial h} d h$$

Setzen wir für den gesättigten Dampf die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes voraus, so ist:

$$v = \frac{R T}{p}$$

zu setzen, unsere Gleichung geht daher über in

$$E_2 - E_1 = q R T \int_1^2 h \frac{\partial \lg p}{\partial h} d h$$

oder nach partieller Integration:

$$E_2 - E_1 = q R T \left[h_2 \lg p_2 - h_1 \lg p_1 - \int_1^2 \lg p\, d h \right]$$

wobei

$$h = \frac{n}{s}$$

Anzahl Mole des Wassers gibt, die in der Lösung ein Mol des Elektrolyten gelöst thalten. Um diese Formel experimentell prüfen zu können, muß man also die annung des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der Lösung als Funktion n h, d. h. der Konzentration der Lösungen kennen.

Für sehr verdünnte Lösungen ist nach Wüllner die relative Dampfdruckniedrigung der Konzentration der Lösung direkt proportional, also:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{b}{h}$$

Daraus ergibt sich

$$h \frac{\partial p}{\partial h} = \frac{b\, p_0}{h}$$

und

$$p = \frac{p_0 (h - b)}{h}$$

so daß unsere Differentialgleichung übergeht in:

$$\frac{\partial E}{\partial h} = b\, q\, R\, T \frac{1}{h - b}$$

und daraus folgt durch Integration:

$$E_2 - E_1 = b\, q\, R\, T \lg \frac{h_2 - b}{h_1 - b}$$

Nun ist aber:

$$\frac{h_2 - b}{h_1 - b} = \frac{p_2 (p_0 - p_1)}{p_1 (p_0 - p_2)}$$

Setzen wir diesen Wert ein und setzen wir des weiteren:

$$q = \frac{1}{\mu \varepsilon} = \frac{1}{\mu\, 9658}$$

so erhalten wir:

$$E_2 - E_1 = \frac{R\, T}{\varepsilon \mu} b \lg \frac{p_2 (p_0 - p_1)}{p_1 (p_0 - p_2)}$$

Für konzentriertere Lösungen trifft das Gesetz von Wüllner nicht mehr zu. Nach den Messungen von James Moser läßt sich die Dampfspannung über den Lösungen von Zinkchlorid darstellen durch die Formel:

$$p = b \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h}\right) \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h}\right)$$

wo b, α und β Konstanten sind. Eine von v. Helmholtz durchgeführte Berechnung über die Potentialdifferenz zwischen zwei mit verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen beschickten Kalomelelementen gab für das Konzentrationsgefälle:

$$h_1 = 0{\cdot}8 \text{ und } h_2 = 9{\cdot}1992$$

den berechneten Wert

$$E_1 - E_2 = 0{\cdot}11579$$

während der nahezu vollständig übereinstimmende Wert

$$0{\cdot}11541$$

gefunden wurde.

Am eingehendsten ist die uns beschäftigende Theorie von Dolezalek[1]) für Akkumulatoren mit verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen geprüft worden.

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 349 (1897/8).

Die Akkumulatoren enthalten bekanntlich eine Bleisuperoxydelektrode und eine Bleielektrode, beide in ein und dieselbe Schwefelsäure getaucht. Der chemische Vorgang bei der Entladung der Akkumulatoren ist, wie wir später sehen werden, der, daß sich das Bleisuperoxyd und das Blei durch die Einwirkung der Schwefelsäure in Bleisulfat verwandeln. Wir haben es also mit der umkehrbaren Reaktion:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

zu tun. Die Potentialdifferenz zwischen zwei gegeneinander geschalteten, mit verschieden konzentrierten Lösungen von Schwefelsäure beschickten Akkumulatoren muß sich mit Hilfe der Formel von v. Helmholtz berechnen lassen, da nach den Messungen von Dieterici[1]) die Spannung des gesättigten Wasserdampfes über Schwefelsäurelösungen von verschiedener Konzentration als Funktion der letzteren bekannt ist, wenigstens für die Temperatur des schmelzenden Eises.

Dolezalek untersuchte Akkumulatoren, die mit Säuren von fünf verschiedenen Konzentrationen beschickt waren:

Nr.	Elektromotorische Kraft E	$^0/_0$ H_2SO_4	n	p (Mm. Hg)
I	2·29 Volt	58·37	69·88	0·796
II	2·18	50·73	95·16	1·438
III	2·05	35·82	175·58	2·900
IV	1·94	19·07	415·80	4·150
V	1·82	3·91	2408·4	4·574

Durch Gegeneinanderschaltung dieser Akkumulatoren ergeben sich die folgenden Potentialdifferenzen verglichen mit den nach der Formel von v. Helmholtz berechneten:

Nr.	Potentialdifferenz berechnet	Potentialdifferenz gefunden
I—V	0·45 Volt	0·47 Volt
I—IV	0·34	0·35
II—IV	0·25	0·24
II—V	0·37	0·36
III—V	0·22	0·23
III—IV	0·12	0·11
II—III	0·13	0·13
I—II	0·08	0·11
IV—V	0·10	0·12

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist als eine vortreffliche zu bezeichnen.

Das Integral, welches die experimentelle Prüfung der Helmholtzschen Formel wesentlich erschwert und kompliziert, kommt dadurch in den theoretischen Ausdruck, daß die zur Berechnung des Verlustes an freier Energie ausgeführte isotherme Destillation mit dem Lösungsmittel und nicht mit dem die Elektrizität transportierenden Gelösten ausgeführt wird. Ist der gelöste Elektrolyt flüchtig, so daß die isotherme Destillation mit ihm ausführbar wird, so nimmt die Formel für die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen einfach die Gestalt an:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

[1]) Wiedemann, Annalen 50, 61 (1893).

n π_2 und π_1 die Partialspannungen des flüchtigen Elektrolyten über den beiden ungen bezeichnen.

Dolezalek[1]) hat diese Formel an Konzentrationselementen geprüft, die mit schieden konzentrierten Auflösungen von Salzsäure zwischen einer mit Wasserff und einer mit Chlor gesättigten Platinelektrode beschickt waren. Dabei ist zu rücksichtigen, daß die beiden Gase in den Elementen eine Dehnung erleiden, da hrend des Durchganges der Elektrizitätsmenge 1 durch die beiden Elemente Molekel Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Molekel Chlor, im ganzen also 1 Molekel Gas von dem mosphärendruck b auf den niedrigeren Druck

$$b - \pi_1, \text{ beziehlich } b - \pi_2$$

bracht wird. Der vollständige Ausdruck für die Potentialdifferenz zwischen den iden gegeneinandergeschalteten Elementen wird demnach, da $\mu = 1$ zu setzen ist:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon}\left[\lg\frac{\pi_2}{\pi_1} + \lg\frac{b-\pi_1}{b-\pi_2}\right]$$

ler nach Einsetzen der Werte von R und ε sowie der Temperatur T = 303 und mwandlung der natürlichen Logarithmen in gemeine:

$$E = 0{\cdot}06\left[\lg_{10}\frac{\pi_2}{\pi_1} + \lg_{10}\frac{b-\pi_1}{b-\pi_2}\right] \text{ Volt}$$

Die Werte von π für verschieden konzentrierte Salzsäurelösungen sind von olezalek selber bestimmt worden. Die nach Einsetzung der gefundenen annungen in die obige Formel berechneten Potentialdifferenzen sind in der nachlgenden Tabelle unter „berechnet" zusammengestellt. Zu bemerken ist zum Verändnis der Tabelle, daß die einzelnen Elemente gegen das Element Nr. 23 eschaltet wurden.

Nr.	Normalgehalt der Salzsäure	π bei 30° C Mm. Hg	Potentialdifferenz gefunden	berechnet
1	4·98	0·24	1·190 Volt	1·180 Volt
2	5·00	0·245	1·189	1·180
3	5·50	0·37	1·185	1·170
4	6·00	0·52	1·160	1·160
5	6·43	0·69	1·147	1·153
6	6·50	0·71	1·145	1·153
7	7·00	0·96	—	—
8	7·50	1·33	—	—
9	7·58	1·41	—	—
10	7·89	3·34	—	—
11	8·00	4·10	—	—
12	8·04	4·44	—	—
13	8·50	7·75	—	—
14	9·00	11·20	—	—
15	9·21	12·74	—	—
16	9·50	15·50	—	—
17	10·00	31·50	—	—
18	10·24	45·5	—	—
19	10·50	66·00	—	—
20	11·00	112	1·008	1·015

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 26, 321 (1898).

Nr.	Normalgehalt der Salzsäure	π bei 30° C Mm. Hg	Potentialdifferenz gefunden	berechnet
21	11·20	134	1·005 Volt	1·010 Volt
22	11·50	170	1·001	1·003
23	11·62	189	1·000	1·000
24	12·00	277	0·989	0·985
25	12·14	313	0·981	0·979
26	12·25	337	0·974	0·976

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten elektromotorischen Kräften ist eine sehr befriedigende, so daß die theoretisch abgeleitete Formel als vollkommen bestätigt betrachtet werden kann.

Für die

Konzentrationselemente mit Überführung

läßt sich nun, wie ebenfalls v. Helmholtz[1]) zuerst gezeigt hat, auf Grund der folgenden thermodynamischen Betrachtungen eine allgemein gültige Theorie aufstellen.

Die Überführungszahl des Kation des gelösten Elektrolyten betrage w_k, die des Anion des fraglichen Elektrolyten ist dann $1 - w_k$. Leiten wir durch eine Lösung des Elektrolyten, die sich zwischen Elektroden aus demselben Metall befindet, welches in der Lösung als Kation enthalten ist, einen Strom, der während der Zeiteinheit ein elektrolytisches Äquivalent des Kation an der Kathode zur Abscheidung bringt, so ist, wie wir früher gesehen haben, das Resultat der Elektrolyse, daß ein elektrolytisches Äquivalent des Kation von der Anode zu der Kathode und $1 - w_k$ Äquivalente des Salzes von der Kathode zu der Anode transportiert werden.

Man kann sich nun mit v. Helmholtz den Vorgang so geleitet denken, daß in der ungleichmäßig konzentrierten Lösung, die sich zwischen den beiden Elektroden befindet, die Konzentrationsverschiebungen, welche durch die Wanderung der Ionen während des Stromdurchganges herbeigeführt werden, stets durch Fortnehmen, beziehlich Zuführen von Wasser ausgeglichen werden. Man kann an der Kathode, wo sich die Lösung verdünnt, durch isotherme Verdunstung Wasser entfernen, an der Anode jedoch diesen Wasserdampf, nachdem man ihn durch Dehnung auf die geringere Spannung des über der konzentrierteren Lösung gesättigten Dampfes gebracht hat, kondensieren und mit der Lösung vereinigen, so daß mit Hilfe dieser isotherm auszuführenden Destillation des Wassers von der Kathode zu der Anode die Konzentration in jedem Querschnitt der zwischen den Elektroden befindlichen Lösung unverändert bleibt. Dann müssen die Anionen ruhen, da von denselben nirgends etwas hinweggenommen wird und nirgends etwas hinzukommt.

Die Wassermenge, die durch isotherme Destillation während der Zeiteinheit in Bewegung gesetzt werden muß, um die Konzentration der Lösung zwischen den Elektroden unverändert zu erhalten, wird leicht durch die folgende Überlegung gefunden. Die Konzentration der Lösung in einem beliebigen Querschnitt sei gegeben durch den Bruch:

$$\frac{n_1}{n} = c$$

d. h. durch den Quotienten der Anzahl der von dem Elektrolyten vorhandenen Molekeln dividiert durch die Anzahl der von dem Wasser vorhandenen Molekeln.

[1]) Ges. Abh. I, 890 ff.; Ostwalds Klassiker Nr. 124, p. 1; Wiedemann, Annalen 3, 201 (1877).

Die Anzahl der Wassermolekeln, die ein Äquivalent des Kation, also auch ein Äquivalent des Elektrolyten führen, ist dann gegeben durch den Bruch:

$$\delta = \frac{n}{\mu . \varepsilon n_1} = \frac{1}{\mu \varepsilon . c}$$

wenn μ die Wertigkeit des Kation, ε die einer Valenzstelle eigentümliche Ladung bezeichnet. Beträgt die Stromdichte i, so werden während der Zeiteinheit durch den Querschnitt q:

$$i\,(1 - w_k)\,q$$

Äquivalente des Elektrolyten von der Kathode zu der Anode geführt, es müssen daher, um die Konzentration konstant zu erhalten, während derselben Zeit:

$$\frac{i\,(1 - w_k)\,q}{\mu . \varepsilon . c.}$$

Wassermolekeln von der Kathodenseite jedes Querschnittes nach der Anodenseite hinübergebracht werden. Dann wandert durch jeden Querschnitt unseres Elektrolyten ein volles Äquivalent des Kation, während die Anionen, wie schon bemerkt wurde, ruhen. In der Tat, durch den Strom werden

$$w_k\,i\,q \text{ Äquivalente des Kation}$$
$$-\,(1 - w_k)\,i\,q \text{ Äquivalente des Anion}$$

durch den Querschnitt geführt. Durch die gleichzeitige Verdunstung der soeben angegebenen Wassermenge wird die Lösung an derselben Stelle um

$$i\,(1 - w_k)\,q$$

Äquivalente der beiden Ionen angereichert. Also ist die gesamte Anzahl der Äquivalente des Kation, die den Querschnitt passieren

$$(w_k + 1 - w_k)\,i\,q = i\,q$$

für die Anionen aber ergibt sich diese Gesamtanzahl zu:

$$(1 - w_k - 1 + w_k)\,i\,q = 0$$

Man kann nun den Strom so schwach wählen, daß die dem Quadrat der Intensität proportionalen Wärmeentwicklungen unendlich klein werden, ferner kann man die irreversiblen Diffusionsvorgänge durch Einschaltung sehr enger Verbindungsstücke unendlich verlangsamen, ohne die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden im geringsten zu ändern. Man hat es dann also bei der so geleiteten Elektrolyse nur mit umkehrbaren Vorgängen zu tun, so daß die Summe aller positiven und negativen Arbeitsleistungen verschwinden muß.

Diese Arbeitsleistungen sind nun aber die folgenden:

a) Die bei der Eintreibung der Elektrizität in die elektrolytische Flüssigkeit zu leistende Arbeit. Dieselbe beträgt für die Zeiteinheit

$$J\,(\psi_k - \psi_a)$$

wenn J die Stromintensität, ψ_a das Potential der Anode, ψ_k das der Kathode bezeichnet.

b) Die bei der isothermen Destillation des Wassers zu leistende Arbeit.

Um die letztere Arbeitsgröße berechnen zu können, wollen wir die vereinfachende Annahme machen, unser Flüssigkeitsvolumen fülle einen zylindrischen Raum aus und die Elektroden stünden senkrecht auf der Achse des Zylinders, die mit der x-Achse parallel sein möge. Es müssen dann während der Zeiteinheit in jedes Volumelement q d x unseres Zylinders:

$$-\frac{d.}{dx}\left[\frac{1-w_k}{c}\right]\frac{i}{\mu.\varepsilon}\,q\,dx$$

Mole Wasser einströmen, während an den senkrecht zur x-Achse stehenden Elektrodenflächen die Einströmung:

$$-\frac{1-w_k}{c}\,\frac{i}{\mu.\varepsilon}\,q \text{ Mole}$$

beträgt. Bezeichnen wir nun die für jedes Mol Wasser bei der isothermen Destillation zu leistende Arbeit mit W, so beträgt die gesamte Arbeitsleistung:

$$A=-\iiint W\,i\,\frac{d.}{dx}\left[\frac{1-w_k}{c}\right]\frac{q}{\mu.\varepsilon}\,dx+\iint W\,\frac{q\,i\,(1-w_k)}{\mu.\varepsilon.c}$$

oder wenn man das Raumintegral partiell integriert:

$$A=\iiint\frac{(1-w_k)\,i}{\mu.\varepsilon.c}\,\frac{dW}{dx}\,q\,dx$$

Die für jedes Mol Wasser bei der isothermen Destillation zu leistende Arbeit beträgt:

$$W=p\,v+\int_{v}^{v_1}p\,dv$$

Das Wasser verdunstet nämlich unter der Spannung p des über der betreffenden Lösungsschicht gesättigten Dampfes und muß dann auf das Molekularvolumen v_1 des Dampfes gedehnt werden, der über der konzentrierteren Lösungsschicht gesättigt ist.

Wir führen nun eine neue Funktion der Konzentration ein durch die Definition:

$$\frac{1}{\mu.\varepsilon.c}(1-w_k)\,dW=d\Phi$$

oder

$$\Phi=\int_{p_0}^{p}\frac{1-w_k}{\mu.\varepsilon.c}\,\frac{dW}{dp}\,dp$$

Durch Einsetzen dieses Ausdruckes erhalten wir für die Arbeitsleistung:

$$A=\iiint i\,\frac{d\Phi}{dx}\,q\,dx=-\iint i\,\Phi\,q$$

Nun ist aber der Strom nur an den den Elektroden zugewendeten Grenzflächen des Flüssigkeitsvolumens von Null verschieden und dort ist die Konzentration, also auch Φ konstant. Wir erhalten demnach:

$$\psi_k-\psi_a=\Phi_a-\Phi_k=-\frac{1}{\mu.\varepsilon}\int_{k}^{a}\frac{1-w_k}{c}\,\frac{dW}{dp}\,dp$$

oder

$$d\psi=-\frac{1-w_k}{\mu.\varepsilon.c}\,\frac{dW}{dp}$$

Nehmen wir an, daß für den gesättigten Wasserdampf das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz gilt, so ist

$$p\,v=R\,T$$

und da die Temperatur als konstant zu betrachten ist:

$$\frac{dW}{dp} = -RT\frac{dp}{p}$$

so daß wir erhalten:

$$d\psi = \frac{RT(1 - w_k)}{\mu . \varepsilon} \frac{1}{c} \frac{dp}{p}$$

Die Verhältnisse verschieben sich etwas, wenn man das Konzentrationselement mit anderen Elektroden versieht. Nehmen wir z. B. an, wir hätten es mit zwei mit Kalomel überschütteten Quecksilberelektroden zu tun, die mit verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Chlorides, z. B. Natriumchlorid, in Berührung sind. Dann verschwindet an der Anode ein Äquivalent des Anion, da dasselbe das Quecksilber in Kalomel verwandelt. An der Kathode hingegen wird durch die Einwirkung des Alkali-Iones auf das Kalomel das Chlorid regeneriert. Die Lösung wird also an der Kathode konzentrierter, an der Anode hingegen verdünnter. Offenbar kann man für ein derartiges Element die ganze Kette der obigen Schlüsse wiederholen, nur muß das Vorzeichen geändert und die Überführungszahl des Kation durch die des Anion ersetzt werden. Wir erhalten daher für die elektromotorische Kraft eines derartigen Konzentrationselementes:

$$d\psi = -\frac{RT(1 - w_a)}{\mu\,\varepsilon} \frac{1}{c} \frac{dp}{p}$$

Für mäßig verdünnte Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte lassen sich diese Differentialgleichungen leicht in eine integrable Form bringen.

Zunächst kann für verdünnte Lösungen die Überführungszahl w_k als konstant betrachtet werden. Ferner ist für einen binären Elektrolyten bei der Voraussetzung partieller Dissoziation in seine einwertigen Ionen:

$$\frac{N + n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{n_1^2}{2n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{Nn_1}{n}\frac{a}{n}\text{ [1]}$$

wenn N die Gesamtanzahl der in n Molen Wasser gelösten Salzmolekeln, n_1 die Anzahl der freien Ionen bezeichnet. a hängt von der Wechselwirkung der freien Ionen und der nicht dissoziierten Molekeln, b von der Wechselwirkung der freien Ionen untereinander ab. Die obige Formel läßt sich umformen in:

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \frac{N + n_1}{n} + \frac{n_1^2}{2n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{Nn_1}{n}\frac{a}{n}$$

Daraus erhalten wir durch Differentiation:

$$\frac{dp}{p_0} = -\frac{1}{n}d(N + n_1) + \frac{n_1}{n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{n_1}{n}\frac{a}{n}dN + \frac{N}{n}\frac{a}{n}dn_1$$

Es ist nun aber gemäß der Gleichung der Dissoziationsisotherme:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1}e^{-\chi} = K$$

wo

$$\chi = \frac{a}{n}N + \left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)n_1$$

zu setzen ist. Daraus ergibt sich:

$$N = \frac{n_1(n_1 e^{-\chi} + K)}{K} \quad \text{und} \quad N + n_1 = \frac{n_1(n_1 e^{-\chi} + 2K)}{K}$$

[1]) Jahn, Zeitschr. für physik. Chemie 41, 272 (1902).

Setzen wir den durch die Differentiation des letzteren Ausdruckes erhältlichen Wert für

$$d(N + n_1)$$

in die Gleichung für $\frac{dp}{p_0}$ ein und berücksichtigen wir, daß

$$\frac{n_1 e^{-\chi} + K}{K} = \frac{N}{n_1}$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{p_0} = -\frac{2 N dn_1}{n n_1} + \frac{a}{n}\frac{N}{n} dN + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)\frac{N}{n} dn_1$$

und demnach:

$$\frac{1}{c}\frac{dp}{p_0} = -2\frac{dn_1}{n_1} + \frac{a}{n} dN + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1$$

da ja gemäß unserer obigen Definition:

$$c = \frac{N}{n}$$

ist. Nun ist zu berücksichtigen, daß für verdünnte Auflösungen die Dampfspannungen p und p_0 so wenig von einander verschieden sind, daß man ohne nennenswerten Fehler

$$p = p_0$$

also auch

$$\frac{1}{c}\frac{dp}{p} = -2\frac{dn_1}{n_1} + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1 + \frac{a}{n} dN$$

setzen kann. Wie groß der durch diese Vernachlässigung begangene Fehler ist, erhellt aus der folgenden Überlegung: **Smits**[1]) gibt die Dampfdruckerniedrigung für eine Kochsalzlösung, die 0·177 Mol in 1000 *gr* Wasser enthält, bei 0° C zu

0·0248 *mm* Quecksilber

an. Die Tension des gesättigten Dampfes über reinem Wasser bei derselben Temperatur beträgt nach **Regnault**

4·569 *mm* Quecksilber

Man begeht daher einen Fehler von 0·5 % für eine 0·2 normale Lösung und für verdünntere Lösungen wird der Fehler entsprechend geringer. Wir erhalten demnach:

$$d\psi = -\frac{(1 - w_k) RT}{\varepsilon}\left[2\frac{dn_1}{n_1} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1 - \frac{a}{n} dN\right]$$

und daraus ergibt sich durch Integration:

$$\psi = -\frac{(1 - w_k) RT}{\varepsilon}\left[2 \lg \frac{n_1}{n_1'} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)(n_1 - n_1') - \frac{a}{n}(N - N')\right]$$

Für den Fall, daß das Konzentrationselement aus zwei mit Kalomel überschütteten Quecksilberelektroden zwischen einer Chloridlösung von räumlich variabler Konzentration besteht, erhalten wir:

$$\psi = \frac{\omega_k RT}{\varepsilon}\left[2 \lg \frac{n_1}{n_1'} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)(n_1 - n_1') - \frac{a}{n}(N - N')\right]$$

da ja

$$1 - w_a = w_k$$

zu setzen ist.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **39**, 385 (1902).

Diese Formel hat Jahn[1]) für Kaliumchlorid und Natriumchlorid bestätigt. Setzt man für die beiden Konstanten $\frac{b}{n}$ und $\frac{a}{n}$ dieselben Werte ein, die zur Berechnung der Ionenkonzentrationen und der Dissoziationskonstanten aus den Gefrierpunktserniedrigungen benützt wurden (p. 161—162), und für die Ionenkonzentrationen die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werte, so ergibt sich für 18° C:

Kaliumchlorid

$\frac{N}{N'}$	ψ berechnet	ψ gefunden
$\frac{0·05009}{0·02000}$	0·02128 Volt	0·02125 Volt
$\frac{0·03507}{0·02000}$	0·01309	0·01288
$\frac{0·03003}{0·01000}$	0·02602	0·02561
$\frac{0·01999}{0·01000}$	0·01650	0·01608

Natriumchlorid

$\frac{N}{N'}$	ψ berechnet	ψ gefunden
$\frac{0·05007}{0·02000}$	0·01700 Volt	0·01670 Volt
$\frac{0·03999}{0·02000}$	0·01287	0·01268
$\frac{0·03002}{0·01000}$	0·02071	0·02056

etc.

Für den Grenzfall so verdünnter Lösungen, daß die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Massenteilchen als unendlich klein vernachlässigt werden können, geht der letztere Ausdruck über in:

$$\psi = \frac{2\,(1-w_a)\,RT}{\varepsilon}\ \lg \frac{n_1}{n_1'}$$

Das ist der zuerst von Nernst für die elektromotorische Kraft eines aus verdünnten Lösungen zusammengesetzten Konzentrationselementes abgeleitete Ausdruck.

Man gelangt zu derselben Formel durch eine sehr viel einfachere und durchsichtigere Betrachtung, wenn man von den Vorstellungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ausgeht und die Betrachtung auf so verdünnte Lösungen beschränkt, daß die einfachen Gesetze als gültig betrachtet werden können. Allerdings gewinnt man auf diesem Wege Formeln, die Grenzgesetze repräsentieren, allein die durch die erweiterte Theorie der verdünnten Lösungen bedingten Zusatzglieder zu den Formeln entsprechen speziell für die stark dissoziierten Elektrolyte so kleinen elektromotorischen Kräften, daß bei der nicht absoluten Genauigkeit der meisten bisher in dieser Richtung ausgeführten Messungen die Korrekturen gänzlich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 50, 129 (1904).

Wir betrachten wieder ein zylindrisches Flüssigkeitsvolumen, dessen Achse der x-Achse parallel sei, und welches aus zwei verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Elektrolyten bestehen möge, deren Trennungsfläche senkrecht auf der x-Achse steht. Die Trennungsfläche wird keine scharfe sein, sondern innerhalb einer Schicht, deren Dicke wir mit δ bezeichnen wollen, werden die beiden Konzentrationen kontinuierlich ineinander übergehen. Die Vorgänge in dieser Übergangsschicht haben wir zu untersuchen.

Innerhalb derselben wirken auf jedes Ion zweierlei Kräfte:

a) osmotische Kräfte infolge des Konzentrationsgefälles,

b) elektrostatische Kräfte infolge etwaiger Potentialdifferenzen, die an der Grenzfläche der beiden verschieden konzentrierten Lösungen auftreten.

Bezeichnen wir wieder das Potentialgefälle mit $\frac{d\psi}{dx}$, so wirkt auf jedes Kation von der Wertigkeit μ die treibende Kraft:

$$-\mu\varepsilon\frac{d\psi}{dx}$$

und auf jedes Anion von der Wertigkeit μ' die Kraft

$$+\mu'\varepsilon\frac{d\psi}{dx}$$

da die Kationen in der Richtung des abnehmenden, die Anionen in der Richtung des zunehmenden Potentiales wandern.

Die auf jedes Ion wirkende osmotische Kraft ist, wie wir bereits wissen, gegeben durch den Ausdruck

$$-\frac{RT}{C}\frac{dC}{dx}$$

Es ergeben sich demnach für die Anzahl der während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes durchwandernden Kationen, beziehlich Anionen die beiden Ausdrücke:

$$N_k = -URT\frac{dC_k}{dx} - U\mu\varepsilon C_k\frac{d\psi}{dx}$$

$$N_a = -VRT\frac{dC_a}{dx} + V\mu'\varepsilon C_a\frac{d\psi}{dx}$$

wenn U und V die Beweglichkeiten der betreffenden Ionen, C_k, beziehlich C_a ihre Konzentrationen bezeichnen.

Die Ionen werden nun, wenn sie in Lösungsschichten eintreten, die anderer Konzentration sind als die, denen sie entstammen, zum Teil in nicht dissoziierte Molekeln übergehen. Es müssen jedoch die Konzentrationen sowohl der Ionen als der nicht dissoziierten Molekeln stets den dem Gleichgewicht entsprechenden Werten unendlich naheliegen, woraus folgt, daß sowohl der Übergang von Ionen in nicht dissoziierte Molekeln, als auch der umgekehrte Vorgang von keiner nennenswerten Änderung der freien Energie begleitet sein kann. Daher kommen die besagten Änderungen des Dissoziationsgrades des gelösten Elektrolyten in den verschiedenen Lösungsschichten bei der Berechnung der Potentialdifferenz nicht in Betracht.

Da jedes Kation die Ladung $+\mu\varepsilon$, jedes Anion die Ladung $-\mu'\varepsilon$ mit sich führt, so wird die Stromdichte gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{J}{q} = - RT\left[\mu\varepsilon U \frac{dC_k}{dx} - \mu'\varepsilon V \frac{dC_a}{dx}\right]$$
$$- \frac{d\psi}{dx}\left[\mu^2\varepsilon^2 U C_k + \mu'^2\varepsilon^2 V C_a\right]$$

oder da aus früher erörterten Gründen

$$\mu\varepsilon C_k = \mu'\varepsilon C_a$$

sein muß:

$$\frac{J}{q} = - RT\mu\varepsilon(U - V)\frac{dC_k}{dx} - \mu\varepsilon^2 C_k(\mu U + \mu' V)\frac{d\psi}{dx}$$

Daraus ergibt sich für den stromlosen Zustand ($J = o$):

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{V - U}{\mu U + \mu' V}\,\frac{1}{C_k}\,\frac{dC_k}{dx}$$

Es betrage die Konzentration der Kationen in der einen Lösung C_k, in der zweiten C'_k, so erhalten wir die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen durch Integration dieser Differenzialgleichung unter Berücksichtigung der beiden Grenzbedingungen, daß für

$$x = o \qquad C_k = C_k$$

und für

$$x = \delta \qquad C_k = C'_k$$

ist. Die allgemeine Intregration dieser Differenzialgleichung ist nicht ausführbar, da die Beweglichkeiten U und V Funktionen der Konzentration, also auch des x sind. Die Intregation läßt sich aber in zwei Fällen ausführen:

a) für so verdünnte Lösungen der Ionen, daß die Beweglichkeiten U und V als konstant betrachtet werden können,

b) für genügend verdünnte Lösungen, so daß die Hittorfsche Überführungszahl für das Kation ihren konstanten Grenzwert erreicht hat.

Beide Fälle sind nicht identisch. Denn bezeichnen wir wieder die auf 1 Volt als treibende Kraft bezüglichen Beweglichkeiten mit u, beziehlich v, so ist die Überführungszahl des Kation gegeben durch die Beziehung

$$w_k = \frac{u}{u + v}$$

Dieselbe ist also konstant, wenn das Verhältnis:

$$\frac{u}{v} = \frac{\mu\varepsilon U}{\mu'\varepsilon V} = \beta$$

als eine konstante Größe behandelt werden kann. Setzen wir diese Größe in unsere Differenzialgleichung ein, so geht dieselbe über in:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{RT}{\mu'\varepsilon}\,\frac{1 - \frac{\mu'}{\mu}\beta}{1 + \beta}\,\frac{1}{C_k}\,\frac{dC_k}{dx}$$

und daraus erhalten wir durch Integration zwischen den Grenzen $x = o$ und $x = \delta$:

$$\psi' - \psi = \frac{RT}{\mu\varepsilon}\,\frac{\mu - \mu'\beta}{\mu'(1 + \beta)}\lg\frac{C'_k}{C_k}$$

oder wenn wir für β seinen Wert einsetzen:

$$\psi' - \psi = \frac{\mu v - \mu' u}{\mu' (v + u)} \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg \frac{C'_k}{C_k}$$

Setzen wir die Werte ein:

$$R = 831\cdot5 \times 10^5; \qquad \varepsilon = 9658,$$

verwandeln wir die natürlichen Logarithmen in gemeine und beziehen wir ψ auf 1 Volt als Einheit, d. h. multiplizieren wir die obige Gleichung mit 10^{-8}, so kommt:

$$\psi' - \psi = 0\cdot0002 \frac{T}{\mu} \frac{\mu v - \mu' u}{\mu' (v + u)} \log_{10} \frac{C'_k}{C_k} \text{ Volt}$$

In dieser Formel bezeichnet:

$\psi' - \psi$ die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten,
T die absolute Temperatur,
μ die Wertigkeit des in dem Elektrolyten enthaltenen Kation,
μ' die Wertigkeit des in dem Elektrolyten enthaltenen Anion,
u die auf 1 Volt treibende Kraft bezügliche Beweglichkeit des Kation,
v die auf dieselbe Krafteinheit bezügliche Beweglichkeit des Anion,
C'_k und C_k die Konzentration des Kation in den beiden Lösungen.

Ist der in den beiden verschieden konzentrierten Lösungen enthaltene Elektrolyt ein binärer, so ist

$$\mu = \mu'$$

Dann geht unsere Formel über in:

$$\psi' - \psi = 0\cdot0002 \frac{T}{\mu} \frac{v - u}{v + u} \lg_{10} \frac{C'_k}{C_k} \text{ Volt}$$

Ist das in dem Elektrolyt enthaltene Kation endlich einwertig, so ist $\mu = 1$ und unsere Formel gibt:

$$\psi' - \psi = 0\cdot0002\, T \frac{v - u}{v + u} \lg_{10} \frac{C'_k}{C_k} \text{ Volt.}$$

Ist also $v > u$, so ist $\psi' - \psi > o$, wenn $C'_k > C_k$ ist; in diesem Falle fließt also der Strom von der konzentrierteren Lösung zu der verdünnteren.

Nernst,[1]) dem wir diese wichtige Formel verdanken, wendete dieselbe auf Flüssigkeitsketten an, die aus so verdünnten Lösungen aufgebaut waren, daß man die in ihnen enthaltenen Elektrolyte als vollkommen dissoziiert betrachten konnte. Denken wir uns eine Kette nach dem Schema zusammengestellt.

C_2, u_1, v_1	c_2, u_1, v_1	c_2, u_2, v_2	C_2, u_2, v_2	C_2, u_1, v_1
0·1 norm. K Cl	0·01 norm. K Cl	0·01 norm. H Cl	0·1 norm. H Cl	0·1 norm. K Cl

so haben wir vier Potentialsprünge zu unterscheiden:

$$C_2, u_1, v_1 \mid c_2, u_1, v_1 + c_2, u_1, v_1 \mid c_2, u_2, v_2 + c_2, u_2, v_2 \mid C_2, u_2, v_2 + C_2, u_2, v_2 \mid C_2, u_1, v_1$$

Nun ist aber offenbar:

$$c_2 u_1 v_1 \mid c_2 u_2 v_2 + C_2 u_2 v_2 \mid C_2 u_1 v_1 = o$$

also bleiben nur die beiden Konzentrationsströme übrig und wir erhalten für die gesamte elektromotorische Kraft der Kombination:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 4, 129 (1889).

$$E = 0{\cdot}0002\, T \left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \right] \lg_{10} \frac{C_2}{c_2} \text{ Volt}$$

also

$$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} > \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \text{ und } C_2 > c_2$$

ist $E > o$. Der Strom fließt dann also von links nach rechts. Hervorgehoben ß werden, daß die Potentialdifferenz nur von dem Verhältnis der Konzentrationen hängt, daß also die absoluten Werte der letzteren ohne Belang sind.

Nernst hat eine Reihe derartiger Kombinationen untersucht und die Resultate t den nach seiner Formel berechneten verglichen, wobei er für die Beweglichkeiten r Ionen die von Kohlrausch ermittelten Werte benützte. Es ergab sich:

	E (Volt)	$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$	$\frac{E}{\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}}$
KCl | $NaCl$	+ 0·011	+ 0·237	0·0469
„ „ | $LiCl$	+ 0·018	+ 0·366	0·0500
„ „ | NH_4Cl . . .	+ 0·0004	+ 0·019	0·0211
NH_4Cl | $NaCl$	+ 0·0098	+ 0·218	0·0450
KCl | HCl	— 0·0357	— 0·688	0·0519
„ „ | HNO_3	— 0·0378	— 0·719	0·0526
„ „ | $SO_3C_9H_{11}$ . .	— 0·0469	— 0·902	0·0520

m Vorzeichen nach stimmen die gefundenen elektromotorischen Kräfte mit der eorie überein; die in der letzten Kolumne verzeichneten Daten jedoch, die der eorie nach untereinander gleich sein sollten, weichen zum Teil sehr bedeutend n einander ab. Der Grund für diese Abweichungen bei den Salzen liegt, wie ernst mit vollem Recht hervorgehoben hat, darin, daß bei den nahezu gleichen weglichkeiten der Kationen Versuchsfehler ganz besonders schwer ins Gewicht len. Bei dem Vergleich von Salzen und Säuren, wo den Kationen erheblich veriedene Beweglichkeiten zukommen, bewährt sich die Formel vortrefflich.

Für die Silbersalze hat Nernst in Gemeinschaft mit Loeb[1]) die Überführungshlen in verdünnten Lösungen direkt gemessen. Bezeichnen wir die Überführungshl des Anion mit w_a, so ist

$$\frac{v}{u+v} = w_a \text{ und } \frac{u}{u+v} = 1 - w_a$$

s wird daher:

$$\frac{u - v}{u + v} = 1 - 2\, w_a$$

nd unsere Formel für die elektromotorische Kraft erhält die Form:

$$E = 0{\cdot}0004\, T\, (w_2 - w_1)\, \lg_{10} \frac{C_2}{c_2} \text{ Volt}$$

Nernst erhielt bei der experimentellen Prüfung dieser Formel:

	E (Volt)	$2\,(w_2 - w_1)$	$\frac{E}{2\,(w_2 - w_1)}$
$AgClO_3$ | $AgNO_3$	+ 0·0026	+ 0·044	0·0591
„ „ „ | $AgClO_4$	+ 0·0016	+ 0·022	0·0727
„ „ „ ‖ $AgSO_3C_9H_{11}$ . .	— 0·0214	— 0·436	0·0491
„ „ „ | $AgSO_3C_6H_5$ . .	— 0·0146	— 0·318	0·0460

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 2, 948 (1888).

Auch hier sind die Abweichungen in der letzten Kolumne für die beiden Salzkombinationen mit nahezu gleichen Überführungszahlen groß, während für die zuletzt angeführten Salze, deren Überführungszahlen stärker von einander differieren, die Theorie vollkommen bestätigt erscheint.

Will man nun die elektromotorische Kraft einer vollständigen Konzentrationskette berechnen, so hat man außer der Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen noch die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Elektroden und den verschieden konzentrierten Lösungen zu berücksichtigen.

Nernst unterscheidet die in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden von den in bezug auf das Anion reversiblen Elektroden. Eine Elektrode wird in bezug auf das Kation reversibel sein, wenn die sie bespülende elektrolytische Lösung das Metall, aus dem die Elektrode besteht, als Kation enthält. Die Potentialdifferenz an einer solchen Elektrode wird gegeben sein durch die Abnahme der freien Energie, welche durch den Übertritt der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Menge Metall aus der Elektrode in die Lösung verursacht wird. Dieselbe wird also bei konstanter Temperatur gegeben sein durch den Ausdruck:

$$E = -\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + T\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}$$

Der erste Summand gibt die in Erg gemessene Wärmemenge, welche bei der Überführung der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Metallmenge in den Zustand gelöster Kationen entwickelt wird, also die Ionisierungswärme des elektrochemischen Äquivalentes des Metalles. Wir bezeichnen dieselbe mit W_i. Was die Entropieänderung

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}$$

anbelangt, so muß dieselbe, wie durch die früheren Auseinandersetzungen genugsam erläutert sein wird, gegeben sein durch den Ausdruck:

$$(\sigma - s - R \lg C_k)\, \partial n$$

wenn σ die Entropie eines gelösten Kation, s die Entropie eines Metallatomes in dem kompakten Metall, C_k die Konzentration der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung, ∂n die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Menge der Ionen bezeichnet. Wir erhalten demnach für die Potentialdifferenz an der in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode:

$$E = W_i + T(\sigma - s)\,\partial n - R\,T \lg C_k\, \partial n$$

Die Summe:

$$W_i + T(\sigma - s)\,\partial n$$

ist von der Konzentration vollkommen unabhängig, hängt aber von dem Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung des für den Elektrolyten benützten Lösungsmittels ab. Fassen wir die von der Konzentration unabhängigen Glieder in eine Bezeichnung zusammen, indem wir setzen:

$$A = W_i + T(\sigma - s)\,\partial n$$

berücksichtigen wir ferner, daß

$$\partial n = \frac{1}{\mu \varepsilon}$$

ist, so erhalten wir

$$E = A - \frac{R\,T}{\mu \varepsilon} \lg C_k$$

In dieser ebenfalls zuerst von Nernst abgeleiteten Formel bezeichnet:

E die Potentialdifferenz an der in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
μ die Wertigkeit des in dem Elektrolyten enthaltenen Kation,
C_k die Konzentration der Kationen in dem Elektrolyten,
ε die jeder Valenzstelle eigentümliche elektrostatische Ladung.

Die Potentialdifferenz an der in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode ird also umso größer sein, je größer A, also in erster Linie, je größer die Ionierungswärme des betreffenden Metalles ist. Ferner wird die Potentialdifferenz mit nehmender Konzentration der Kationen in der elektrolytischen Flüssigkeit steigen. ie chemische Zusammensetzung der in dem Elektrolyten enthaltenen Anionen kann ur insofern von Belang für die Potentialdifferenz sein, als den verschiedenen Salzen n und desselben Metalles verschiedene Dissoziationsgrade zukommen, so daß also in en Lösungen verschiedener Salze die Konzentration der Kationen verschiedene erte haben wird. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen, wo die Salze nahezu ollständig dissoziiert sind, muß demnach die Potentialdifferenz von der chemischen usammensetzung des Anion ganz unabhängig sein.

Diese Folgerung aus der Nernstschen Formel ist in der Tat durch die essungen von Neumann[1]) bestätigt worden. Derselbe fand bei 25° C unter Anendung normaler Lösungen:

$Cu \mid CuSO_4$ . . . . = — 0·585 Volt
$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2$ = — 0·580

$Zn \mid ZnSO_4$ . . . . = 0·524 Volt
$Zn \mid ZnCl_2$ . . . . = 0·503
$Zn \mid Zn(C_2H_3O_2)_2$ = 0·522

$Cd \mid CdCl_2$ . . . . = 0·174 Volt
$Cd \mid CdSO_4$ . . . . = 0·162

$Pb \mid Pb(C_2H_3O_2)_2$ = — 0·079 Volt
$Pb \mid PbCl_2$ . . . . = — 0·095

Eine mit Wasserstoff gesättigte Platin- oder Palladiumplatte in Berührung mit einer verdünnten Säure kann gleichfalls als eine in bezug auf das Kation reversible Elektrode betrachtet werden. Es muß sich daher für stark dissoziierte Säuren, in deren gleich konzentrierten Lösungen die Wasserstoffionen angenähert die gleiche Konzentration haben, auch dieselbe Potentialdifferenz ergeben. Neumann fand in der Tat:

$H \mid H_2SO_4$ . . . = — 0·238 Volt
$H \mid HCl$ . . . . = — 0·249

Zwischen starken und schwachen Säuren muß sich der Unterschied geltend achen, daß die letzteren eine größere Potentialdifferenz zeigen, da die Konzenation der Wasserstoffionen in ihnen eine kleinere ist. Es ergab sich demtsprechend:

$H \mid C_2H_4O_2$ = — 0·150 Volt

Der oben für die Potentialdifferenz an einer in bezug auf das Kation reverlen Elektrode abgeleitete Ausdruck unterscheidet sich in formaler Beziehung der üblichen Nernstschen Formel.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 193 (1894).

Wir erhielten
$$E = A - \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_k$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Kationen, die der Potentialdifferenz o zwischen der Elektrode und der elektrolytischen Lösung entspricht, mit C_0, so muß dieselbe, da A von der Konzentration unabhängig ist, durch die Gleichung:
$$o = A - \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_0$$
gegeben sein, so daß wir durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander erhalten:
$$E = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C_0}{C_k} = 0{\cdot}86 \frac{T}{\mu} \lg \frac{C_0}{C_k} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$
$$= 0{\cdot}0002 \frac{T}{\mu} \lg_{10} \frac{C_0}{C_k} \text{ Volt.}$$

Führen wir für das Verhältnis der beiden Konzentrationen das Verhältnis der entsprechenden osmotischen Drucke ein, so geht unsere Formel über in:
$$E = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{P}{p} = 0{\cdot}86 \frac{T}{\mu} \lg \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$
$$= 0{\cdot}0002 \frac{T}{\mu} \lg_{10} \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Das P, welches Nernst als die Lösungstension des betreffenden Metalles bezeichnet, ist also gleich dem osmotischen Druck der Kationen, welcher der Potentialdifferenz o zwischen der Elektrode und der Lösung entspricht. Berechnen läßt sich die Potentialdifferenz ebensowenig mit Hilfe der einen wie der anderen Formel, da C_0 und P unbekannt sind. Die experimentellen Prüfungen der Nernstschen Formel sind denn auch, wie wir sehen werden, immer in der Weise ausgeführt worden, daß A, beziehlich C_0, beziehlich P durch die Versuchsbedingungen eliminiert wurden. Es kann daher dem Belieben jedes Einzelnen überlassen werden, welche Formel er bei seinen Betrachtungen benützen will. Nur muß dabei im Auge behalten werden, daß P und
$$A = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_0$$
konstant sind, solange der Druck und die Temperatur konstant bleiben, sich dagegen mit dem Druck und der Temperatur ändern. Ferner ist hier der Ort, einem weitverbreiteten Irrtum entgegenzutreten, als wäre die Lösungstension von der chemischen Natur des Lösungsmittels unabhängig. Das ist durchaus nicht der Fall, denn in dem Ausdruck
$$A = W_i + T(\sigma - s)\,\delta n = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_0$$
steckt der Energieinhalt und die Entropie der gelösten Ionen. Beide hängen infolge der Wechselwirkung, die stets zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel besteht, von der chemischen Natur des Lösungsmittels ab. Der Theorie nach müssen daher die Metalle, ganz wie es ja wiederholte Versuche nachgewiesen haben, in Berührung mit den Lösungen ein und desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Lösungstension zeigen.

Überzieht man eine Silberelektrode mit Silberchlorid, schichtet man Kalomel oder eine sonstige sehr schwer lösliche Merkuroverbindung über Quecksilber, so

erhält [illegible]

[illegible]

einer [illegible] der Elektrode [illegible]

$$[illegible]$$

wenn [illegible] bespülenden Lösung [illegible] in seiner [illegible] verdünnt [illegible] seine Löslichkeit in reinem Wasser mit [illegible] die [illegible] der die Elektrode bespülenden Lösung mit C_a [illegible] Nernst'schen Theorie der [illegible] die Bedingung erfüllt sein.

$$[illegible]$$

Denn mit jedem [illegible]-wertigen Kation sind $\frac{[illegible]}{[illegible]}$ Anionen von der Wertigkeit [illegible] verbunden. Da [illegible] gegen C_a jedenfalls klein ist, so erhalten wir:

$$c = \frac{\varepsilon\left(\frac{\alpha}{\mu'}\,\varepsilon\right)^{\frac{\alpha}{\mu'}}}{C_a^{\frac{\alpha}{\mu'}}}$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung mit C_k, ihre Wertigkeit mit μ, so wird, da

$$\mu\, C_k = \mu'\, C_a$$

sein muß:

$$c = \frac{\varepsilon\left(\frac{\alpha}{\mu'}\,\varepsilon\right)^{\frac{\alpha}{\mu'}}}{\left(\frac{\mu}{\mu'}\right)^{\frac{\alpha}{\mu'}}}\; C_k^{-\frac{\alpha}{\mu'}}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 13, 577 (1894).
[2]) Ibid. 25, 729 (1898).

Setzen wir diesen Wert von c in unsere Formel ein und fassen wir alle nur von der Temperatur, dem Druck und der Natur des Lösungsmittels abhängigen, von der Konzentration hingegen unabhängigen Größen in der Bezeichnung B zusammen, so erhalten wir:

$$E = B + \frac{RT}{\mu' \varepsilon} \lg C_k$$

In dieser Formel für die Potentialdifferenz an einer in bezug auf das Anion reversiblen Elektrode bezeichnet:

B eine von der Konzentration unabhängige, von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängige Größe,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
μ' die Wertigkeit des Anion in der die Elektrode bespülenden elektrolytischen Lösung,
C_k die Konzentration des Kation in derselben Lösung,
ε die jeder Valenzstelle eines Ion eigentümliche elektrostatische Ladung.

Daß diese Formel die Abhängigkeit der Potentialdifferenz an einer in bezug auf das Anion reversiblen Elektrode von der Konzentration der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung vollkommen richtig angibt, hat Goodwin[1]) durch eine Reihe interessanter Messungen erwiesen.

Betrachten wir z. B. ein Helmholtzsches Kalomelelement. Die Konzentration der Zinkionen in der Zinkchloridlösung betrage C_1. Da μ in diesem Falle gleich 2, $\mu' = 1$ ist, so wird die elektromotorische Kraft dieses Elementes gegeben durch den Ausdruck:

$$A - \frac{RT}{2\varepsilon} \lg C_1 - B - \frac{RT}{\varepsilon} \lg C_1$$

Diese Formel ist keiner experimentellen Prüfung zugänglich, denn A und B sind unbekannte Größen. Schaltet man aber zwei mit verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen beschickte Kalomelelemente gegeneinander, so wird die Potentialdifferenz betragen:

$$\frac{3}{2} \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Dieselbe Formel muß für ein Element gelten, das aus einer mit Silberchlorid überschichteten Silberelektrode und einer von Zinkchloridlösung bespülten Zinkelektrode besteht, da ja das Anion in beiden Fällen dasselbe ist.

Es müssen demnach zwei gegeneinander geschaltete Kalomelelemente und Silberchloridelemente dieselbe Potentialdifferenz zeigen, wenn das Verhältnis der Konzentrationen der Zinkionen in den beiden verschieden konzentrierten Zinkchloridlösungen dasselbe ist, und zwar hängen die Potentialdifferenzen nur von dem Verhältnis der Konzentrationen ab, während die absoluten Werte der letzteren ohne Belang sind.

Goodwin fand in der Tat

$\frac{C_2}{C_1}$	$ZnCl_2 — Hg_2Cl_2$	$ZnCl_2 — AgCl$
$\frac{0{\cdot}2}{0{\cdot}02}$	0·0785 Volt	0·0765 Volt
$\frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}01}$	0·0810 „	0·0779 „

[1]) Loc. cit.

Ebenso muß sich dieselbe Potentialdifferenz ergeben, wenn man die Chloride durch die Bromide ersetzt:

$\frac{C_2}{C_1}$	$ZnBr_2 - Hg_2Br_2$	$ZnBr_2 - AgBr$
$\frac{0\cdot 2}{0\cdot 02}$	0·0797 Volt	0·0793 Volt
$\frac{0\cdot 1}{0\cdot 01}$	0·0795 „	0·0802 „

Die Erfahrung hat also die Theorie von Nernst vollkommen bestätigt.

Wir sind nunmehr imstande, die elektromotorische Kraft eines Konzentrationselementes zu berechnen.

Handelt es sich um zwei in bezug auf das Kation reversible Elektroden, die in verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten tauchen, so ist

$$E = A - \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_1 + \frac{\mu - \mu'\beta}{\mu'(\beta+1)} \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C_2}{C_1} - A + \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg C_2$$

$$= \frac{RT}{\mu\varepsilon}\left[1 + \frac{\mu - \mu'\beta}{\mu'(1+\beta)}\right] \lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \frac{v\left(1+\frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

$$= 0\cdot 86 \frac{T}{\mu} \frac{v\left(1+\frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg \frac{C_2}{C_1} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

$$= 0\cdot 0002 \frac{T}{\mu} \frac{v\left(1+\frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg_{10} \frac{C_2}{C_1} \text{ Volt}$$

E ist also positiv, wenn $C_2 > C_1$ ist, d. h. der Strom fließt von der verdünnteren Lösung zu der konzentrierteren. Für binäre Elektrolyte ist

$$\mu = \mu'$$

so daß unsere Formel übergeht in:

$$E = 0\cdot 0002 \frac{T}{\mu} \frac{2v}{u+v} \lg_{10} \frac{C_2}{C_1} \text{ Volt}$$

Diese Formel ist durch zahlreiche Messungen von J. Moser u. a. bestätigt worden.

Es ist von großem Interesse hervorzuheben, daß sich unsere Formel nach den Messungen von Clarence Mc Cheyne Gordon[1]) auch für den Fall bestätigt hat, wenn sich der Elektrolyt im geschmolzenen Zustande befindet. Die untersuchten Ketten waren nach dem Schema aufgebaut:

$Ag \mid x_1\, AgNO_3 \mid x_2\, AgNO_3 \mid Ag$
in einem geschmolzenen Gemenge
von KNO_3 und $NaNO_3$

Da in diesem Falle aus später ausführlich zu erörternden Gründen die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen vollkommen vernachlässigt werden kann, so müßte die elektromotorische Kraft der besagten Kette wegen der Einwertigkeit des Silbers gegeben sein durch den Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

[1]) Journ. of physic. Chem. 3, 256 (1899).

wo C_1 und C_2 die Konzentrationen der Silberionen in den beiden verschieden konzentrierten feurigflüssigen Silbernitratlösungen bezeichnen, die mit den beiden Silberelektroden in Berührung sind. Gordon setzte für $\frac{C_1}{C_2}$ das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen des Silbernitrates ein und erhielt die folgenden Werte:

% $AgNO_3$ Lösung 1	% $AgNO_3$ Lösung 2	Temperatur	E berechnet	E gefunden
1	0·1	232	0·101	0·100
10	1	232	0·102	0·100
50	10	236	0·082	0·071
100	50	236	0·045	0·039

Für die verdünnteren Lösungen ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten elektromotorischen Kräften eine vortreffliche. Für die konzentrierteren Lösungen ergeben sich Abweichungen, einmal weil der Dissoziationsgrad des geschmolzenen Silbernitrates in denselben unbekannt ist, hauptsächlich aber weil unsere Formel für so konzentrierte Lösungen nicht mehr verwendbar ist.

Sind die beiden Elektroden des Konzentrationselementes in bezug auf das Anion reversibel, so ergibt sich für die elektromotorische Kraft desselben:

$$E = B + \frac{RT}{\mu'\varepsilon} \lg C_1 + \frac{\mu - \mu'\beta}{\mu'(1+\beta)} \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C_2}{C_1} - B - \frac{RT}{\mu'\varepsilon} \lg C_2$$

$$= \frac{RT}{\mu'\varepsilon}\left[\frac{\mu - \mu'\beta}{\mu(1+\beta)} - 1\right] \lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \frac{u\left(1 + \frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

$$= 0{\cdot}86 \frac{T}{\mu} \frac{u\left(1 + \frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg \frac{C_1}{C_2} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

$$= 0{\cdot}0002 \frac{T}{\mu} \frac{u\left(1 + \frac{\mu}{\mu'}\right)}{u+v} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

Hier ist $E > o$, wenn $C_1 > C_2$ ist, d. h. der Strom fließt von der konzentrierteren Lösung zu der verdünnteren. Für binäre Elektrolyte ($\mu = \mu'$; $\mu = 1$) erhalten wir:

$$E = 0{\cdot}0002\, T \frac{2u}{u+v} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

Die Ergebnisse der von Nernst und Negbaur ausgeführten Messungen stehen mit dieser Formel in befriedigendem Einklang.

Bezeichnen wir die Konzentration der angewendeten Lösungen mit C_1, beziehlich C_2, so ist nach Nernst:[1])

Elektrolyt	C_1	C_2	E gefunden	E berechnet
Chlorwasserstoff. . .	0·105	0·0180	0·0710 Volt	0·0717 Volt
	0·1	0·01	0·0926	0·0939
Bromwasserstoff . .	0·126	0·0132	0·0932	0·0917
Kaliumchlorid . . .	0·125	0·0125	0·0532	0·0542
Lithiumchlorid . . .	0·1	0·01	0·0354	0·0336
Natriumchlorid . . .	0·125	0·0125	0·0402	0·0408
Ammoniumchlorid. .	0·1	0·01	0·0546	0·0531
Natriumbromid . . .	0·125	0·0125	0·0417	0·0404

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 4, 161 (1889).

Bezeichnen wir das Verhältnis der Konzentrationen der angewendeten Lösungen mit k, so ist nach Negbaur[1]):

Elektrolyt	k	E gefunden	E berechnet
Chlorwasserstoff . .	2	0·0272 Volt	0·0286 Volt
	10	0·0926	0·0935
	100	0·1820	0·1880
Kaliumchlorid . . .	2	0·0165	0·0166
	10	0·0535	0·0542
	100	0·1090	0·1070
Lithiumchlorid . . .	2	0·0100	0·0105
	10	0·0345	0·0340
	100	0·0636	0·0663

Dempwolff[2]) hat die Nernstsche Formel für in Methylalkohol gelöste Elektrolyte mit ziemlicher Annäherung bestätigt gefunden.

Die Messungen sind bei 18° C ausgeführt worden, und die Ionenkonzentrationen wurden wie bei allen zuletzt erwähnten Versuchsreihen mit Hilfe des Leitvermögens ermittelt.

Elektrolyt	C_1	C_2	E berechnet	E gefunden
Kaliumchlorid . . .	0·0385	0·0169	0·0182 Volt	0·0171 Volt
Kaliumbromid . . .	0·0909	0·0333	0·0202	0·0215
	0·0526	0·0333	0·0095	0·0094
Lithiumchlorid . . .	0·6250	0·0487	0·0302	0·0328
	0·1786	0·0487	0·0161	0·0176
	0·0833	0·0487	0·0068	0·0070
Lithiumbromid . . .	0·7246	0·0455	0·0307	0·0318
	0·2336	0·0455	0·0203	0·0203
	0·0833	0·0455	0·0078	0·0087

Für alle diese Kombinationen hat sich also die Theorie von Nernst gut bewährt.

Auch für diese Elemente beträgt nach der Theorie von Nernst die längs des Konzentrationsgefälles bestehende Potentialdifferenz:

$$RT \frac{u - v}{u + v} \lg \frac{C_2}{C_1} \mathfrak{n}$$

Ist $u - v = o$, haben also das Kation und das Anion des gelösten Elektrolyten dieselbe Beweglichkeit, so ist die gesamte elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes an den Elektroden lokalisiert. Ist die Beweglichkeit des Kation groß gegenüber der des Anion, so ist der Bruch:

$$\frac{u - v}{u + v}$$

angenähert gleich $+ 1$, dann ist also die längs des Konzentrationsgefälles wirksame Potentialdifferenz ebenso groß wie die an den Elektroden lokalisierte. Ist hingegen die Beweglichkeit des Anion groß gegenüber der des Kation, so konvergiert der Bruch:

$$\frac{u - v}{u + v}$$

[1]) Wiedemann, Annalen 44, 737 (1892).
[2]) Physik. Zeitschr. 5, 637 (1904).

gegen den Wert — 1, die elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes muß dann also sehr klein sein. Das ist für Kalihydrat und Natronhydrat in der Tat der Fall.

Wir haben früher bei Besprechung der Nernstschen Diffusionstheorie gesehen, daß nach den von Arrhenius und in größerer Allgemeinheit von Abegg und Bose abgeleiteten Formeln der Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten von räumlich konstanter Konzentration die Potentialdifferenz längs des Konzentrationsgefälles herabsetzt (p. 273 bez. 274—275).

Bezeichnen wir die variable Konzentration des ersten binären Elektrolyten mit C, mit δ die in der ganzen Flüssigkeitssäule konstante Konzentration des Zusatzelektrolyten, der mit dem ersten Elektrolyten beispielsweise das Kation gemeinschaftlich haben möge, mit u die Beweglichkeit des gemeinschaftlichen Kation, mit v, beziehlich v′ die Beweglichkeiten der beiden verschiedenen Anionen, so führt die oben angestellte Betrachtung (p. 274) für die längs des Konzentrationsgefälles wirksame Potentialdifferenz zu dem Ausdruck:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{C(u+v)+\delta(u+v')}\frac{dC}{dx}$$

Diese Gleichung ist immer integrabel, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daß die Überführungszahlen für die beiden Elektrolyten als konstant betrachtet werden können. Setzen wir

$$\frac{u}{v} = \beta \text{ und } \frac{u}{v'} = \beta'$$

so geht unsere Differentialgleichung über in:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{\beta-1}{C(\beta+1)+\delta\frac{v'}{v}(\beta'+1)}\frac{dC}{dx}$$

β und β' sind der Voraussetzung gemäß als konstant zu betrachten und der Bruch $\frac{v'}{v}$ wird für verdünnte Lösungen wohl sicher konstant sein.

Wir erhalten demnach durch Integration:

$$\psi_1 - \psi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{\beta-1}{\beta+1}\lg\frac{C_1(\beta+1)+\delta\frac{v'}{v}(\beta'+1)}{C_2(\beta+1)+\delta\frac{v'}{v}(\beta'+1)}$$

oder wenn man für β und β' ihre Werte einsetzt:

$$\psi_1 - \psi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\lg\frac{C_1(u+v)+\delta(u+v')}{C_2(u+v)+\delta(u+v')}$$

Das ist die Gleichung von Abegg und Bose, aus der zu folgern ist, daß durch große Zusätze des Zusatzelektrolyten die Potentialdifferenz längs des Konzentrationsgefälles praktisch auf Null reduziert werden kann, denn für $\delta = \infty$ wird

$$\psi_1 - \psi_2 = 0$$

Es ist nun für stark dissoziierte Elektrolyte, die beim Mischen keine wesentliche Änderung ihres Dissoziationsgrades erleiden:

$$\frac{C_1(u+v)+\delta(u+v')}{C_2(u+v)+\delta(u+v')} = \frac{k_1}{k_2}$$

$_1$ und k_2 die spezifischen Leitvermögen der beiden Lösungen bezeichnen. r[1]) hat bei der experimentellen Prüfung dieser Formel die Potentialzen zwischen den beiden Flüssigkeiten und den von ihnen bespülten Chlorektroden dadurch eliminiert, daß er Ketten von der Zusammensetzung:

$$\mathrm{Ag, Ag\,Cl} \left| \begin{matrix} \mathrm{K\,Cl} = C_1 \parallel \mathrm{K\,Cl} = C_2 \\ \mathrm{K\,NO_3} = \delta \end{matrix} \right| \mathrm{Ag\,Cl, Ag} = \pi_1$$

$$\mathrm{Ag, Ag\,Cl} \left| \begin{matrix} \mathrm{Li\,Cl} = C_1 \parallel \mathrm{Li\,Cl} = C_2 \\ \mathrm{Li\,NO_3} = \delta \end{matrix} \right| \mathrm{Ag\,Cl, Ag} = \pi_2$$

e elektromotorische Kraft untersuchte. Vorausgesetzt, daß die beiden Alkalie sowie die beiden Nitrate in gleich konzentrierten Lösungen vollkommen dissoziiert sind und daß die Chlorsilberelektroden nur auf die Chlorionen en, heben sich dann bei der Subtraktion von π_1 und π_2 die beiden Potentiale an den Elektroden heraus. Da ferner für Kaliumchlorid mit großer rung:

$$u = v$$

bleibt schließlich nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden trierten Lithiumlösungen übrig, so daß wir erhalten:

$$\Pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} + v_{Cl}}{u_{Li} - v_{Cl}} \lg \frac{k_1}{k_2}$$

Es bezeichnen in den nachstehenden Tabellen N_1, beziehlich N_2 die Gesamttrationen des Alkalichlorid, δ die Zusätze von Kaliumnitrat, beziehlich nnitrat. Sackur fand:

$N_1 = 0{\cdot}01$ norm. $N_2 = 0{\cdot}002$ norm.

δ	π_1	π_2
0·005	0·0392	0·0341
0·01	0·0401	0·0362
0·02	0·0391	0·0371
0·04	0·0392	0·0368

$N_1 = 0{\cdot}02$ norm. $N_2 = 0{\cdot}002$ norm.

δ	π_1	π_2
0·005	0·0544	0·0466
0·01	0·0573	0·0510
0·02	0·0567	0·0533
0·04	0·0559	0·0531

$N_1 = 0{\cdot}04$ norm. $N_2 = 0{\cdot}002$ norm.

δ	π_1	π_2
0·005	0·0712	0·0584
0·01	0·0724	0·0628
0·02	0·0723	0·0656
0·04	0·0725	0·0682

Es stellt sich demnach der Vergleich zwischen den nach der Gleichung von g und Bose berechneten Potentialdifferenzen zwischen den verschieden konerten Lithiumchloridlösungen und den durch Subtraktion der Werte von π_1 und ekt erhaltenen folgendermaßen heraus:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 38, 129 (1901).

δ	$N_1 = 0{\cdot}01$ norm. $\frac{k_1}{k_2} \times 10^5$	$N_2 = 0{\cdot}002$ norm. Π berechnet	gefunden
0·005	$\frac{148}{72{\cdot}2}$	0·0050	0·0051
0·01	$\frac{191}{116}$	0·0035	0·0039
0·02	$\frac{283}{209}$	0·0021	0·0020
0·04	$\frac{457}{390}$	0·0011	0·0024 (!)

δ	$N_1 = 0{\cdot}02$ norm. $\frac{k_1}{k_2} \times 10^5$	$N_2 = 0{\cdot}002$ norm. Π berechnet	gefunden
0·005	$\frac{238}{72{\cdot}2}$	0·0084	0·0078
0·01	$\frac{281}{116{\cdot}1}$	0·0064	0·0061
0·02	$\frac{383}{209{\cdot}1}$	0·0042	0·0034
0·04	$\frac{542}{390}$	0·0023	0·0028

δ	$N_1 = 0{\cdot}04$ norm. $\frac{k_1}{k_2} \times 10^5$	$N_2 = 0{\cdot}002$ norm. Π berechnet	gefunden
0·005	$\frac{425}{72{\cdot}2}$	0·0124	0·0128
0·01	$\frac{456}{116{\cdot}1}$	0·0096	0·0096
0·02	$\frac{546}{209{\cdot}1}$	0·0067	0·0067
0·04	$\frac{715}{390}$	0·0042	0·0043

Bis auf eine Ausnahme ist also die Übereinstimmung zwischen den berechn und den gefundenen elektromotorischen Kräften eine recht befriedigende. Da fü Potentialdifferenzen zwischen verschieden konzentrierten Lösungen von Salzsäure Zusatz wechselnder Mengen von Salpetersäure sich eine ähnliche Übereinstimm zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ergeben hat, so kann Formel von Abegg und Bose als durch diese Messungen bestätigt betrachtet we

Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte von beliebig vi Parametern.

Um die bisherigen Betrachtungen über elektromotorische Kräfte zu resum und in gewissen Punkten zu ergänzen, wollen wir auf das von Gans[1]) aufges

[1]) Drude, Annalen 6, 315 (1901).

und gelöste Problem der Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte von beliebig vielen physikalischen Parametern mit wenigen Worten eingehen.

Man hat bei der theoretischen Untersuchung vier verschiedene Typen von Elementen zu unterscheiden:

I. Konzentrationselemente mit in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden. In diesen Elementen wird während des Durchganges der Elektrizitätsmenge 1 ein Äquivalent des Metalles von der Anode zu der Kathode und $(1 - w_k)$ Äquivalente des Elektrolyten von der Kathode zu der Anode übergeführt, wenn w_k wieder die Überführungszahl des Kation des gelösten Elektrolyten bezeichnet.

II. Konzentrationselemente mit in bezug auf das Anion reversiblen Elektroden. Hier geht, während die Elektrizitätsmenge 1 das Element durchströmt, ein Äquivalent Metall von der Anode zu der Kathode, gleichzeitig wandern w_k Äquivalente des Elektrolyten von der konzentrierteren Lösung zu der verdünnteren.

III. Zwei gegeneinander geschaltete Kalomelelemente oder Akkumulatoren, die verschieden konzentrierte Lösungen des jeweiligen Elektrolyten enthalten. Es geht hier ein Äquivalent Metall von der Anode zu der Kathode und ein Äquivalent Salz von der konzentrierteren Lösung zu der verdünnteren.

IV. Elemente vom Typus des Daniellschen Elementes, bei denen die Anode ein Äquivalent Metall verliert, die Kathode hingegen ein Äquivalent Metall gewinnt; außerdem wird die Kathodenflüssigkeit um ein Äquivalent des betreffenden Elektrolyten verdünnter, die Anodenflüssigkeit jedoch um ein Äquivalent des dort befindlichen Elektrolyten konzentrierter.

Die von dem System geleistete Arbeit d A ist ganz allgemein gegeben durch die Abnahme der freien Energie, also

$$dA = -dU + TdS$$

Berücksichtigen wir außer der elektrischen Arbeit

$$E d\varepsilon$$

wo E die elektromotorische Kraft, ε die Elektrizitätsmenge bezeichnet, nur noch die gegen den auf dem System lastenden äußeren Druck geleistete Arbeit

$$p dv$$

so wird

$$E d\varepsilon + p dv = -dU + TdS$$

Als bestimmende Parameter des Systemes betrachten wir:

die absolute Temperatur T,
den äußeren Druck p,
die in elektrochemischen Äquivalenten gemessene Salzmenge s, die zu der verdünnteren Auflösung hinzukommt.

Bezeichnen wir alles auf die konzentriertere Lösung Bezügliche mit dem Index 1, alles auf die verdünntere Lösung Bezügliche mit dem Index 2, so wird

$$\partial s_2 = -\partial s_1 = \partial s$$

Die Gleichung für die Arbeitsleistung geht über in:

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\partial T + \frac{\partial v}{\partial s}\partial s + \frac{\partial v}{\partial p}\partial p\right) + E\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\partial T + \frac{\partial \varepsilon}{\partial s}\partial s + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\partial p\right) =$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\partial T + \frac{\partial U}{\partial s}\partial s + \frac{\partial U}{\partial p}\partial p\right) + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\partial T + \frac{\partial S}{\partial s}\partial s + \frac{\partial S}{\partial p}\partial p\right)$$

Die Elektrizität wird nun aber ausschließlich durch die Bewegung der Ionen bewegt, es wird daher

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = 0$$

Setzen wir ferner:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} = k$$

so gibt k die durch die Bewegung eines Äquivalentes des Elektrolyten bewegte Elektrizitätsmenge; es ist also

$$k = \frac{1}{1 - \omega_k} \text{ für I}$$

$$k = \frac{1}{\omega_k} \text{ für II}$$

$$k = 1 \text{ für III und IV}$$

Da die Variationen vollkommen voneinander unabhängig sind, so muß das System von Gleichungen bestehen:

$$p \frac{\partial v}{\partial T} = - \frac{\partial U}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$p \frac{\partial v}{\partial s} + k E = - \frac{\partial U}{\partial s} + T \frac{\partial S}{\partial s}$$

$$p \frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\partial U}{\partial p} + T \frac{\partial S}{\partial p}$$

Durch Differentiation der zweiten Gleichung nach p, der dritten nach s und Subtraktion der beiden Differentiale voneinander erhalten wir:

$$\frac{\partial (k E)}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

$\frac{\partial v}{\partial s}$ gibt die in dem Element durch den Transport eines Äquivalentes des Elektrolyten bedingte Volumänderung. Bezeichnen wir das spezifische Volum der Lösung mit F, die Masse des Wassers mit n, die des Salzes mit s, so ist

$$v = (n + s) F$$

und da n eine Konstante ist:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = F + (n + s) \frac{\partial F}{\partial s}$$

Führen wir als Maß der Konzentration die Größe

$$h = \frac{s}{n + s}, \text{ also } \frac{n}{n + s} = 1 - h$$

ein, so wird:

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{\partial F}{\partial h} \frac{dh}{ds} = \frac{n}{(n + s)^2} \frac{dF}{dh}$$

und:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = F + (1 - h) \frac{\partial F}{\partial h}$$

Für die Elemente vom dritten und vierten Typus ist k = 1, da geht die soeben erhaltene Gleichung:

$$\frac{\partial (k E)}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

über in:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

Das ist die von Duhem abgeleitete und, wie wir gesehen haben, von Gilbault experimentell bestätigte Beziehung zwischen der Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit dem Druck und den Volumänderungen in dem Elemente. Diese Beziehung gilt also nur für Elemente vom dritten und vierten Typus, d. h. Elemente vom Typus des Daniellschen, sowie für Konzentrationselemente ohne Überführung.

Aus der allgemein gültigen Gleichung

$$\frac{\partial (k E)}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

läßt sich die Abhängigkeit der Überführungszahl des jeweiligen Kation von dem Druck berechnen, wenn die Veränderlichkeit der in betracht kommenden elektromotorischen Kraft mit dem Druck bekannt ist.

Gans hat z. B. die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette:

$$\underset{}{Zn} \mid \underset{h_1}{Zn\,SO_4\,aq} \parallel \underset{h_2}{Zn\,SO_4\,aq} \mid Zn$$

bei der Temperatur von 18° C und unter verschiedenen Drucken gemessen. Bezeichnen wir mit p den in Atmosphären gemessenen Überdruck, mit E die entsprechenden in Millivolt gemessenen elektromotorischen Kräfte, so ergab sich:

p	E	p	E
0	16·44	300	17·16
150	16·79	150	16·84
300	17·13	0	16·51
450	17·46		

Demnach ist $E = 0{\cdot}01644\,(1 + 0{\cdot}000134\,p)$ Volt

Kohlrausch fand für verschieden konzentrierte Lösungen von Zinksulfat die folgenden spezifischen Volume:

h	F	$\frac{\Delta F}{\Delta h}$
0·00	1·0000	
		— 0·968
0·05	0·9516	
		— 0·964
0·10	0·9034	
		— 0·938
0·15	0·8565	

Die Konzentrationen h sind in Grammen, nicht in Äquivalenten berechnet.

Die spezifischen Gewichte der in dem Konzentrationselement enthaltenen Zinksulfatlösungen betrugen:

1·0600, beziehungsweise 1·0060

Daraus ergibt sich durch Interpolation mit Hilfe der Daten von Kohlrausch:

h	F	$\frac{\Delta F}{\Delta h}$	$\frac{\partial v}{\partial s}$
0·05813	0·9434	— 0·964	0·0354
0·00589	0·9940	— 0·968	0·0317

Wir haben also in unserer Formel für die Volumänderung, die der Überführung eines Äquivalentes Salz aus der konzentrierterten Lösung in die verdünntere entspricht, einzusetzen:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = - \frac{80 \cdot 39}{9658} \, 0 \cdot 0037$$

In der Gleichung

$$\frac{\partial (k E)}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

können wir in Anbetracht der sehr geringfügigen Kompressibilität der Salzlösungen die rechte Seite als von dem Druck unabhängig betrachten. Wir erhalten dann durch Integration:

$$k E - k_0 E_0 = - \frac{\partial v}{\partial s} p$$

wenn sich die mit Null indizierten Größen auf Atmosphärendruck beziehen. Es ist

$$k = \frac{1}{1 - w}, \quad k_0 = \frac{1}{1 - w_0} = \frac{1}{0 \cdot 699}$$

$$E = E_0 (1 + \alpha p)$$

Durch Einsetzen dieser Größen erhalten wir:

$$1 - w = (1 - w_0) \frac{1 + \alpha p}{1 - \frac{(1 - w_0) \frac{\partial v}{\partial s} p}{E_0}}$$

oder da der im Nenner stehende Bruch sehr klein ist:

$$1 - w = (1 - w_0) \left[1 + p \left(\alpha + \frac{(1 - w_0) \frac{\partial v}{\partial s}}{E_0} \right) \right]$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich:

$$1 - w = 0 \cdot 699 \, (1 + 0 \cdot 00012 \, p)$$

d. h. die Überführungszahl des Anion des gelösten Zinksulfates steigt mit steigendem Druck.

Auch der früher abgeleitete Satz von v. Helmholtz muß, um allgemein gültig zu sein, vervollständigt werden. Aus den beiden Gleichungen:

$$p \frac{\partial v}{\partial s} + k E = - \frac{\partial U}{\partial s} + T \frac{\partial S}{\partial s}$$

$$p \frac{\partial v}{\partial T} \qquad = - \frac{\partial U}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial T}$$

ergibt sich durch Differentiation nach T, beziehlich nach s und Subtraktion der erhaltenen Differentiale:

$$\frac{\partial (k E)}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial s}$$

oder:

$$T \frac{\partial S}{\partial s} = T \frac{\partial (k E)}{\partial T}$$

Durch Subtraktion dieser Gleichung von der ersten ergibt sich:

$$k E - T \frac{\partial (k E)}{\partial T} = - \left(\frac{\partial U}{\partial s} + p \frac{\partial v}{\partial s} \right) = Q$$

wenn Q die in Erg gemessene Wärmemenge bezeichnet, die von dem Element während des Durchganges der Elektrizitätsmenge 1 entwickelt wird. Durch Ausführung der Differentiation erhalten wir:

$$k\left(E - T\frac{\partial E}{\partial T} - TE\frac{\partial \lg k}{\partial T}\right) = Q$$

oder wenn man die Wärmeentwicklung auf ein Äquivalent des Elektrolyten bezieht:

$$E - T\frac{\partial E}{\partial T} - TE\frac{\partial \lg k}{\partial T} = W$$

Das ist die vervollständigte Gleichung von v. Helmholtz. Für die Elemente vom Typus des Daniellschen sowie für die Konzentrationselemente ohne Überführung ist $k = 1$, so daß in diesem Falle die letzte Gleichung mit der früheren Fassung des Satzes von v. Helmholtz:

$$E - T\frac{\partial E}{\partial T} = W$$

identisch wird. Für die Konzentrationselemente mit Überführung jedoch ist noch durch das Zusatzglied

$$- TE\frac{\partial \lg k}{\partial T}$$

der Veränderlichkeit der Überführungszahl mit der Temperatur Rechnung zu tragen.

Wir kommen auf diese Gleichung bei der Auseinandersetzung der Nernstschen Theorie der thermoelektromotorischen Kräfte zurück.

Luft- und Vakuumelektroden. Theorie von Warburg.

Die Konzentrationsströme spielen eine wichtige Rolle bei einer Klasse von Erscheinungen, wo man ihre Dazwischenkunft kaum geahnt hätte.

Schon lange schrieb man die Inkonstanz galvanischer Elemente selbst im offenen, also stromlosen Zustande dem Gehalt der elektrolytischen Flüssigkeit an atmosphärischer Luft zu. Warburg[1]) stellte kleine Elemente her, deren Elektroden aus dem in der elektrolytischen Flüssigkeit enthaltenen Metalle bestanden, und zwar befand sich die eine Elektrode in einer sorgfältig ausgekochten also nahezu luftfreien Flüssigkeit, während die zweite Elektrode von der lufthaltigen Lösung bespült wurde. Es bestand stets eine Potentialdifferenz zwischen zwei derartigen Elektroden, trotzdem sie beide von scheinbar gleich konzentrierten Lösungen bespült waren, und zwar verhielt sich die Vakuumelektrode stets anodisch zu der Luftelektrode. Die mit der Zeit etwas veränderliche elektromotorische Kraft derartiger Elemente war gering und näherte sich der Null umsomehr, je größer die Konzentration der angewendeten Lösungen war.

Besonders auffallend gestaltete sich die Erscheinung bei der Benützung von Quecksilberelektroden. Zwar waren auch hier die elektromotorischen Kräfte gering, solange es sich um die Lösungen von Chloriden handelte, dieselben nahmen aber in den Lösungen von Sulfaten relativ bedeutende Werte an. So fand Warburg für Lösungen, die 0·05 Grammäquivalente im Liter enthielten:

Quecksilber in Magnesiumsulfat	158
„ „ Natriumsulfat	86
„ „ Ammoniumsulfat	74

[1]) Wiedemann, Annalen 38, 321 (1889).

Quecksilber in Kupfersulfat	. . . .	82
„ „ Zinksulfat	. . . .	76
„ „ Schwefelsäure	. . . . . .	55

Warburg meinte nun, man habe sich die Sache so vorzustellen, daß der Sauerstoff der in der elektrolytischen Flüssigkeit enthaltenen atmosphärischen Luft das Quecksilber oxydiert, so daß relativ bedeutende Mengen desselben in Lösung gehen, während sich in der luftfreien Flüssigkeit nur minimale Spuren auflösen. Die Quecksilberlösung würde also an der Luftelektrode konzentrierter sein als an der Vakuumelektrode, die erstere müßte sich daher kathodisch verhalten, was mit seinen Beobachtungen übereinstimmt. Diese Auffassung der Dinge erhält eine wesentliche Stütze durch die weitere von Warburg gemachte Beobachtung, daß ein Liter neutraler, 0·05 normaler Magnesiumsulfatlösung beim Schütteln mit reinem Quecksilber nach 58 Stunden 19 Zentigramm Quecksilber gelöst enthielt. Hatte man die Bittersalzlösung vor dem Schütteln durch Auskochen tunlichst von Luft befreit, so ging kein Quecksilber in Lösung.

Die vorgeschlagene Theorie erklärt in der Tat alle Erscheinungen in vollkommen befriedigender Weise. Daß bei Elementen, deren Elektroden aus dem in der Lösung enthaltenen Metall bestehen, die Potentialdifferenz zwischen der Luft- und der Vakuumelektrode nur gering sein kann, ist unmittelbar verständlich. Gemäß der oben entwickelten Theorie sind nicht die absoluten, sondern nur die relativen Werte der Konzentrationen für die Potentialdifferenzen entscheidend. Die Änderungen der relativen Konzentrationen werden aber bei der starken Konzentration der die Elektroden bespülenden Lösungen gering sein, und zwar umso geringer, je konzentrierter die Lösungen sind. Anders verhält es sich mit den Luftelementen, die aus Quecksilberelektroden und den Lösungen der Sulfate anderer Metalle bestehen, denn die Konzentration der Quecksilberlösung ist dann an der Vakuumelektrode nahezu gleich Null, während an der Luftelektrode relativ bedeutende Quecksilbermengen in Lösung gehen, solange die elektrolytische Flüssigkeit keine Chlorionen enthält, denn in diesem Falle entsteht der schwerlösliche Kalomel. Befremdend könnte es auf den ersten Blick erscheinen, daß die Schwefelsäure eine vergleichsweise geringe elektromotorische Kraft liefert; allein auch diese Schwierigkeit erledigt sich leicht, wenn man bedenkt, daß auch luftfreie Schwefelsäure Quecksilber auflöst, während die luftfreien Salzlösungen so gut wie kein Quecksilber aufnehmen. Das Verhältnis der Konzentrationen der Quecksilberlösungen an den beiden Elektroden wird also jedenfalls in Schwefelsäure kleiner sein als in Salzlösungen.

Bemerkenswert ist, daß auch mit Edelmetallen wie Silber und Platin Luftelemente von relativ bedeutender elektromotorischer Kraft herstellbar sind, deren Kapazitäten begreiflicherweise wegen der kleinen Metallmengen, die in Lösung gehen, gering sind. Daraus erklärt sich, wie Warburg hervorgehoben hat, möglicherweise wenigstens zum Teil das Zustandekommen der Gasketten, die im ersten Abschnitt bereits erwähnt wurden. Bringt man zwei Platinelektroden in luftfreie Schwefelsäure, so wird sich nach Warburg eine geringe und für beide Elektroden gleich große Metallmenge auflösen: das Auftreten einer Potentialdifferenz ist also nicht möglich. Beladet man die eine Elektrode mit Wasserstoff, so wird derselbe das Platin aus der entstandenen Lösung von Platinsulfat zum größten Teil ausfällen, die Lösung wird an der mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode verdünnter, es muß eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinelektroden auftreten, und zwar muß sich die mit Wasserstoff beladene Platte anodisch verhalten. Führt man hingegen an eine der beiden Elektroden Sauerstoff, so wird derselbe die

Auflösung des Platin erleichtern, die Lösung an der mit Gas beladenen Elektrode wird konzentrierter, die letztere muß sich daher bei der nunmehr auftretenden Potentialdifferenz kathodisch verhalten.

Einige Beobachtungen von Markowsky[1]) sprechen zugunsten dieser Theorie, doch werden wir alsbald sehen, daß das Zustandekommen der Potentialdifferenz in Gaselementen der Hauptsache nach auf andere Instanzen zurückzuführen ist.

Paschen[2]) hat sich im Anschluß an Untersuchungen, auf die wir noch einmal zurückkommen werden, mit Luftelementen beschäftigt und fand in Übereinstimmung mit Warburg, daß sich die Luftelektrode stets kathodisch gegen die Vakuumelektrode verhält. Es ist ferner Paschen gelungen, die Metallauflösungen, auf die Warburg zuerst mit voller Bestimmtheit hingewiesen hatte, in weiterem Umfange zu erweisen.

Läßt man einen Quecksilberstrahl schnell durch eine kleine Menge Schwefelsäure fließen, so kann schon nach wenigen Minuten die aufgelöste Quecksilbermenge durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Die ursprünglich neutralen Lösungen von Kochsalz und Bromnatrium bläuen bald einen eingehängten Streifen von rotem Lackmuspapier, wenn ein Quecksilberstrahl durch sie hindurchfließt. Der chemische Mechanismus des letzteren Experimentes ist offenbar in folgender Weise aufzufassen. Der in der neutralen Salzlösung aufgelöste atmosphärische Sauerstoff oxydiert einen Teil des Quecksilbers zu Oxydul oder Oxyd. Daß sich aber Quecksilberoxyd mit neutralen Chloriden nach der Gleichung:

$$H_2O + HgO + 4\,KCl = K_2HgCl_4 + 2\,KHO$$

umsetzt, ist bekannt. Auf derselben intermediären Oxydation und dem nachherigen Umsatz des zunächst gebildeten Oxydes mit den neutralen Salzen beruht auch die von Warburg gefundene Löslichkeit des Quecksilbers in anderen neutralen Salzlösungen.

Bringt man Zinkamalgam einerseits unter eine luftfreie, anderseits unter eine lufthaltige Auflösung von Zinksulfat, die durch Schütteln mit Zinkoxyd und Kochen mit Zinkkarbonat vollkommen neutral gemacht worden ist und bestimmt die Potentialdifferenz zwischen den Amalgamen und metallischem Quecksilber, so zeigt die Vakuumelektrode sehr konstante Werte, während sich die Luftelektrode sehr bald wie reines Quecksilber verhält: die Zinksulfatlösung hat also unter Intervention des atmosphärischen Sauerstoffes dem Amalgam das Zink entzogen.

Thermoelektromotorische Kräfte.

Die Aufstellung einer vollständigen Theorie der thermoelektromotorischen Kräfte zwischen verschieden temperierten elektrolytischen Lösungen, die mit reversiblen Elektroden versehen sind, wäre nicht ganz einfach. Denn gleich wie sich zwischen verschieden konzentrierten Lösungen ein Potentialgefälle herstellt, so muß sich auch zwischen verschieden temperierten Schichten ein und derselben Lösung eine Potentialdifferenz ausbilden. Nun haben aber die Messungen von Jahn, denen zufolge der Kelvinsche Satz für die Peltiereffekte an den Kontakten von Leitern erster und zweiter Ordnung zutrifft, gelehrt, daß diese Potentialdifferenzen zwischen den verschieden temperierten Schichten sehr klein sein müssen; und außerdem können wir von denselben behaupten, daß sie von der Konzentration unabhängig sein müssen. Vernachlässigen wir ferner die jedenfalls nur geringfügigen Änderungen der Kon-

[1]) Wiedemann, Annalen 44, 457 (1891).
[2]) Ibid. 43, 593 (1891).

zentration der Ionen infolge der Temperaturänderung, so lassen sich experimentell prüfbare Formeln für die fraglichen thermoelektromotorischen Kräfte aufstellen.

Wir erhielten für die Potentialdifferenz zwischen der Lösung eines binären Elektrolyten, in der die Konzentration der Ionen gleich C ist und einer in bezug auf das Anion reversiblen Elektrode für die Temperatur T den Ausdruck

$$\pi = B + RT \lg C\, \partial n$$

und für die Temperatur T′: $\pi' = B' + RT' \lg C\, \partial n$

da wir ja mit großer Annäherung die Konzentration der Ionen als von der Temperatur unabhängig betrachten können. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden temperierten Salzlösungen wird also betragen:

$$E = \pi - \pi' = B - B' + R\,(T - T') \lg C\, \partial n$$

Dieselbe kann nach dieser Formel nicht berechnet werden, da $B - B'$ unbekannt ist.

Für eine zweite Salzlösung, in der die Konzentration der Ionen C_1 beträgt, werden wir für dasselbe Temperaturintervall die thermoelektromotorische Kraft erhalten:

$$E_1 = \pi_1 - \pi_1' = B - B' + R\,(T - T') \lg C_1\, \partial n$$

denn B sowohl als B′ ist von der Konzentration unabhängig, hat daher für die beiden Salzlösungen denselben Wert. Schalten wir diese beiden Thermoelemente gegeneinander, so erhalten wir die Potentialdifferenz:

$$E - E_1 = R\,(T - T') \lg \frac{C}{C_1}\, \partial n$$

$$= \frac{R\,(T - T')}{\mu' \varepsilon} \lg \frac{C}{C_1}$$

wenn μ' wieder die Wertigkeit der Anionen, ε die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle bezeichnet.

Aus diesen Formeln folgt zweierlei. Die thermoelektromotorische Kraft der einzelnen Kombinationen müßte mit steigender Konzentration der Ionen steigen und für zwei gegen einander geschaltete Thermoelemente, in denen die Ionen eine verschiedene Konzentration haben, müßte:

$$\frac{E - E_1}{(T - T') \lg \frac{C}{C_1}} = \frac{R}{\mu' \varepsilon} = \text{const.}$$

sein. Beide Folgerungen der Theorie sind durch Messungen von Nernst[1]) bestätigt worden:

			$\frac{E_1 - E}{(T - T') \lg \frac{C}{C_1}}$
C 0·2 C_1 0·1	$T - T' = 30 - 0$	E = — 0·0104 E_1 = — 0·0132	$1{\cdot}3 \times 10^{-4}$
C 0·2 C_1 0·01	$T - T' = 22 - 8$	E = — 0·0050 E_1 = — 0·0085	$0{\cdot}83 \times 10^{-4}$
C 0·1 C_1 0·01	$T - T' = 30 - 0$	E = — 0·0132 E_1 = — 0·0179	$0{\cdot}69 \times 10^{-4}$
C 0·1 C_1 0·01	$T - T' = 24 - 5$	E = — 0·0082 E_1 = — 0·0115	$0{\cdot}76 \times 10^{-4}$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 4, 169 (1889).

Diese Daten beziehen sich auf Lösungen von Salzsäure mit Quecksilber-Kalomelelektroden. Der Strom floß stets von der kälteren Elektrode zu der wärmeren, die thermoelektromotorischen Kräfte sind also negativ. Dieselben steigen in der Tat mit zunehmender Konzentration der Ionen in der elektrolytischen Lösung und auch die Zahlen der letzten Kolumne liegen nicht allzuweit auseinander, so daß die Theorie als im wesentlichen bestätigt betrachtet werden kann.

In ganz derselben Weise läßt sich eine Formel für die thermoelektromotorischen Kräfte in Kombinationen angeben, deren Elektroden in bezug auf das Kation reversibel sind. Die elektromotorische Kraft bei der Temperatur T an einer derartigen Elektrode beträgt:

$$\pi = A - RT \lg C \, \partial n$$

wenn C die Konzentration der Kationen in der Lösung angibt, unter A wieder alle von der Konzentration unabhängigen, von der Temperatur aber abhängigen Glieder zusammengefaßt werden. Für die Temperatur T' erhalten wir die elektromotorische Kraft:

$$\pi' = A' - RT' \lg C \, \partial n$$

so daß die thermoelektromotorische Kraft betragen wird:

$$\pi - \pi' = A - A' - R\,(T - T') \lg C \, \partial n$$

In dieser Formel kommen sowohl in A als in A' nur auf das Kation bezügliche Funktionen der Temperatur vor und auch C gibt die Konzentration der Kationen.

Es muß mithin bei Anwendung genügend verdünnter Lösungen, in denen keine nennenswerten Unterschiede des Dissoziationsgrades mehr zwischen den verschiedenen Salzen bestehen, die thermoelektromotorische Kraft von der Zusammensetzung des in der Lösung enthaltenen Anion vollkommen unabhängig sein. Das haben die älteren Messungen von Bouty[1]) sowie die neueren von A. Hagenbach[2]) vollkommen bestätigt. Der letztere fand z. B. für Kadmiumelektroden in Berührung mit den Lösungen der nachbenannten Salze, von denen ein Grammolekulargewicht in 1000 Litern der Lösung enthalten war, die folgenden thermoelektromotorischen Kräfte für ein Temperaturintervall von 70° C:

$CdCl_2$	0·05403 Volt
$CdBr_2$	0·05889
CdJ_2	0·05068
$Cd(NO_3)_2$	0·05192

Die Unterschiede sind in der Tat sehr gering.

Es folgt aus unserer Formel des weiteren, daß während für die in bezug auf das Anion reversiblen Elektroden die thermoelektromotorischen Kräfte mit steigender Konzentration der Ionen steigen, sie umgekehrt für die in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden mit steigender Konzentration der Ionen sinken müssen. Auch diese Folgerung der Theorie hat Hagenbach bestätigt gefunden. So ergaben sich für das Temperaturintervall von 70° C die folgenden thermoelektromotorischen Kräfte in verschieden konzentrierten Lösungen von Kadmiumchlorid mit Kadmiumelektroden:

C	E
0·1	— 0·05851 Volt
0·01	— 0·05610
0·001	— 0·05403

und für Lösungen von Kadmiumbromid mit Kadmiumelektroden:

[1]) Comptes rendus **90**, 917 (1880).
[2]) Wiedemann, Annalen 58, 21 (1896).

C	E
0·1	— 0·6174 Volt
0·01	— 0·5987
0·001	— 0·5509
0·0001	— 0·5232

Die Theorie von Nernst hat sich also nach jeder Richtung hin bestätigt.

W. Duane[1]) hat elektrolytische Thermoketten untersucht, die nach dem folgenden Schema aufgebaut waren:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Elektrode} \mid \text{Lösung I} & \parallel & \text{Lösung II} \mid & \text{Lösung I} \mid \text{Elektrode} \\ T_1 \quad T_1 & & T_2 & T_1 \end{array}$$

Die beiden Elektroden mit den sie bespülenden Lösungen wurden also auf der konstanten Temperatur T_1 gehalten, so daß nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden temperierten Lösungen zur Messung kam. Lösung I und II waren die verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei gleich temperierten, aber verschieden konzentrierten Lösungen eines binären Elektrolyten beträgt nach unserer früher abgeleiteten Formel:

$$\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Die thermoelektromotorischen Kräfte der von Duane untersuchten Ketten müßten also, wenn man das Potentialgefälle längs des Temperaturgefälles vernachlässigt, gegeben sein durch die Formel:

$$E = \frac{R}{\varepsilon} \left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2 \right] \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Diese Formel ist in der Tat durch die Messungen von Duane mit großer Annäherung bestätigt worden:

Lösung I 0·01 normale KCl-Lösung
Lösung II 0·1 normale KCl-Lösung

t_1	t_2	t_2-t_1	E gefunden	E berechnet
15·3	24·8	9·5	— 1·97 × 10⁻⁴ Volt	— 1·85 × 10⁻⁴ Volt
15·5	32·1	16·6	— 3·55	— 3·29
15·7	42·1	26·4	— 4·76	— 5·37
15·9	48·5	32·6	— 6·35	— 6·74

Lösung I 0·01 normale NaCl-Lösung
Lösung II 0·1 normale NaCl-Lösung

t_1	t_2	t_2-t_1	E gefunden	E berechnet	
11·7	23·3	11·6	— 0·97 × 10⁻⁴ Volt	— 0·96 × 10⁻⁴ Volt	
11·9	31·7	19·8	— 1·21	— 1·42	
12·1	41·8	29·7	— 1·63	— 1·94	(?)
12·3	52·2	39·9	— 2·24	— 1·94	

Bei der Berechnung der elektromotorischen Kräfte wurden die Beweglichkeiten der Ionen als lineare Funktionen der Temperatur behandelt.

[1]) Wiedemann, Annalen 65, 374 (1898).

Salzsäure gab entgegengesetzte Thermoströme wie die beiden neutralen oride, d. h. der Strom floß von der kälteren zur wärmeren Trennungsfläche. :ner zeigte die thermoelektromotorische Kraft bei 50° C ein entschiedenes ximum.

Lösung I 0·114 normale HCl-Lösung
Lösung II 0·009 normale HCl-Lösung

t_1	t_2	t_2-t_1	E gefunden	E berechnet
13·2	22·2	9·0	2·24 × 10^{-4} Volt	2·36 × 10^{-4} Volt
13·4	33·4	20·0	4·28	4·38
13·5	43·3	29·8	5·40	5·37
13·7	54·2	40·5	5·46	5·56
13·9	63·6	49·7	4·79	4·77
14·1	72·2	58·1	3·42	3·89

eses Maximum der thermoelektromotorischen Kraft ließ die Theorie vorhersehen. Ersetzen wir in dem Ausdruck:

$$E = \frac{R}{\varepsilon}\left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2\right] \lg \frac{C_1}{C_2}$$

auf die Temperatur T_2 bezüglichen Beweglichkeiten der Ionen durch die Auslcke:

$$u_2 = (1 - w_2)\lambda_2, \qquad v_2 = w_2 \lambda_2$$

w_2 die auf dieselbe Temperatur bezügliche Überführungszahl des Anion bezeichnet, erhalten wir:

$$E = \frac{R}{\varepsilon}\left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - (1 - 2 w_2) T_2\right] \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Differentiieren wir diesen Ausdruck nach der Temperatur, wobei wir mit großer näherung das Verhältnis der beiden Konzentrationen als von der Temperatur unhängig betrachten können, so kommt:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{\varepsilon}\left[-(1 - 2 w_2) + 2 T_2 \frac{d w_2}{dT}\right] \lg \frac{C_1}{C_2}$$

muß demnach ein Maximum haben, wenn:

$$1 - 2w_2 - 2 T_2 \frac{d w_2}{dT} = o$$

ler wenn

$$T_2 = \frac{1 - 2w_2}{2 \frac{d w_2}{dT}}$$

t. Daraus berechnet sich die Temperatur der maximalen thermoelektromotorischen Kraft zu:

$$T_2 = 324 \text{ oder } t_2 = 51^0 \text{ C}$$

as mit der Erfahrung fast genau übereinstimmt.

Superoxyd- und Sulfidelektroden.

Wir wollen uns nunmehr mit einigen Folgerungen der von Nernst entwickelten heorie beschäftigen, die zur Lösung einer Reihe von theoretisch und praktisch ichtigen Fragen geführt haben.

Wir beginnen mit der Betrachtung der Vorgänge an einer Superoxydelektrode, diese Art von Elektroden durch ihre Anwendung in den Akkumulatoren eine ganz

besondere Wichtigkeit erlangt haben. Wir setzen voraus, eine Elektrode von Mangansuperoxyd sei in eine Alkalilösung getaucht, und zwar möge die letztere so verdünnt sein, daß wir die einfachen Formeln unbedenklich anwenden können. Die Superoxydelektrode und die Alkalilösung werden in einen Austausch der Ionen treten, und zwar wird die erstere vierwertige Manganionen in die Lösung entsenden, während eine äquivalente Menge von Alkalimetallionen aus der Lösung in die Elektrode eintreten wird. Ein solcher Austausch der Ionen muß eintreten, da kraft des zweiten Hauptsatzes die Manganionen aus der Elektrode in die Lösung, sowie die Alkaliionen aus der Lösung in die Elektrode mit einer unendlich großen Kraft getrieben werden, solange die Konzentration der Manganionen in der Lösung, beziehlich die der Alkaliionen in der Elektrode unendlich klein ist. Die Alkalilösung in der Nähe der Superoxydelektrode verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung des Hydrates des Mangansuperoxydes, das wir als vollkommen in seine Ionen zerspalten ansehen können, während die Superoxydelektrode durch das Eindringen der Alkalimetallionen allmählich reduziert wird. Es leuchtet daher ein, daß derartige Elektroden eine mit der Zeit veränderliche Potentialdifferenz gegen die Alkalilösung zeigen werden, in die sie getaucht sind.

Eine vollständige Theorie der Vorgänge würde ziemlich kompliziert ausfallen, da die Elektrode außer den Manganionen auch Alkaliionen in die Lösung entsendet, sowie die Konzentration der letzteren einen bestimmten Wert erreicht hat. Für frisch zusammengestellte Ketten jedoch wird die Entsendung der Manganionen die der Alkaliionen so stark überwiegen, daß die Superoxydelektrode im wesentlichen als eine in bezug auf das Kation reversible Elektrode betrachtet werden kann. Wir erhalten demnach gemäß unserer oben abgeleiteten Formel für die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und die sie bespülende Lösung:

$$\pi = A - \frac{RT}{4\varepsilon} \lg C_{Mn}$$

da die von der Elektrode entsendeten Manganionen vierwertig sind. Es bezeichne nunmehr $\mathfrak{l}_0$ die Löslichkeit des Hydrates des Mangansuperoxydes in Wasser. In einer gesättigten rein wässerigen Lösung beträgt dann die Konzentration der Manganionen $\mathfrak{l}_0$, die der Hydroxylionen $4\,\mathfrak{l}_0$. Es muß demnach gemäß des zweiten Satzes der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung:

$$4^4\,\mathfrak{l}_0^{\,5} = C_{Mn}\,(C_{OH})^4$$

sein, wenn C_{Mn} die Konzentration der Manganionen, C_{OH} die Konzentration der Hydroxylionen in der die Elektrode bespülenden Lösung bezeichnet. Demnach wird:

$$\pi = A - \frac{RT}{4\varepsilon} \lg (4^4\,\mathfrak{l}_0^{\,5}) + \frac{RT}{\varepsilon} \lg C_{OH}$$

Diese Formel kann experimentell nicht geprüft werden, da A und $\mathfrak{l}_0$ unbekannt sind. Schaltet man aber zwei derartige in verschieden konzentrierte Alkalilösungen getauchte Elektroden gegeneinander, so wird sich zwischen denselben die Potentialdifferenz ergeben:

$$\pi - \pi' = E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_{OH}}{C'_{OH}}$$

da sowohl A als $\mathfrak{l}_0$ von der Konzentration der angewendeten Alkalilösung vollkommen unabhängig sind.

Aus dieser Formel folgt, daß für starke, nahezu vollständig dissoziierte Basen die Potentialdifferenz E gleich groß sein muß, da für gleich konzentrierte Lösungen dieser Basen der Bruch

$$\frac{C_{OH}}{C'_{OH}}$$

sehr angenähert denselben Wert haben wird. Das hat Tower[1]) in der Tat gefunden. In der nachfolgenden Tabelle ist unter $\frac{C_{OH}}{C'_{OH}}$ das Verhältnis der Volumina der beiden Lösungen angegeben, die ein Grammolekulargewicht der betreffenden Basen enthalten. Daneben sind die in Millivolt gemessenen Potentialdifferenzen für eine Temperatur von 14° C verzeichnet.

$\frac{C_{OH}}{C'_{OH}}$	KHO	NaHO	$^1/_2Ba(OH)_2$	$^1/_2Sr(OH)_2$	$^1/_2Ca(OH)_2$
$\frac{10}{20}$	15	14	—	—	—
$\frac{20}{40}$	18	17	17	—	—
$\frac{40}{80}$	17	17	18	17	—
$\frac{80}{160}$	17	18	17	17	17
$\frac{160}{320}$	18	17	19	17	18
$\frac{320}{640}$	18	18	17	18	17
$\frac{640}{1280}$	18	18	11	17	12
$\frac{1280}{2560}$	17	18	9	18	10

Für schwächer dissoziierte Basen muß die Potentialdifferenz etwas kleiner ausfallen, da für die verdünntere Lösung die Konzentration der Hydroxylionen relativ größer ist. Tower fand in der Tat für zwei in Ammoniak getauchte Mangansuperoxydelektroden:

$\frac{C_{OH}}{C'_{OH}}$	π
$\frac{10}{20}$	9
$\frac{20}{40}$	10
$\frac{40}{80}$	11
$\frac{80}{160}$	10
$\frac{160}{320}$	11
$\frac{320}{640}$	9
$\frac{640}{1280}$	10

In ganz derselben Weise hat J. Bernfeld[2]) die Potentialdifferenz zwischen Elektroden aus Bleisulfid oder Silbersulfid und Lösungen von Alkalisulfhydraten gemessen. Derartige Elektroden kann man sich leicht herstellen durch die Elektrolyse der Lösung eines Alkalisulfhydrates unter Benützung einer Kathode aus Platin und einer Anode aus Blei oder Silber. Die Potentialdifferenzen der Sulfidelektroden gegen die Lösungen von Alkalisulfhydraten sind sehr konstant, besonders wenn man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in den Elektrolyten chemische Veränderungen des letzteren hintanhält.

Die Elektrode entsendet Bleiionen, so daß eine verdünnte Auflösung von Bleisulfhydrat entsteht und nimmt eine äquivalente Menge von Alkaliionen auf, wodurch sie eine langsam fortschreitende Reduktion erleidet. Wir können daher mutatis mutandis die für die Superoxydelektroden angestellten Betrachtungen unmittelbar auf die Bleisulfidelektroden übertragen und erhalten demnach für die gesuchte Potentialdifferenz:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 18, 17 (1895).
[2]) Ibid. 25, 46 (1898).

$$\pi = A' - \frac{RT}{2\varepsilon} \lg (4 \ell_0^3) + \frac{RT}{\varepsilon} \lg C_{HS}$$

Hier bezeichnet ℓ_0 die Löslichkeit des Bleisulfhydrates in reinem Wasser, C_{HS} die Konzentration der Anionen in der Lösung des Alkalisulfhydrates, in welche die Elektrode getaucht ist.

Schaltet man zwei derartige Elektroden gegeneinander, welche in Lösungen tauchen, in denen sich die Konzentrationen der Anionen wie 1 zu 10 verhalten, so müßte zwischen diesen beiden Elektroden die Potentialdifferenz:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg 10 = 0{\cdot}0002\ T \lg_{10} 10 \text{ Volt} = 0{\cdot}0002\ T \text{ Volt}$$

bestehen. Das gibt für 17° C also T = 290

$$E = 0{\cdot}058 \text{ Volt.}$$

Bernfeld fand in der Tat für verschiedene Elektroden:

0·0576; 0·0536; 0·059; 0·0549; 0·057; 0·0542

Volt, d. h. Werte, die mit dem aus der thermodynamischen Formel berechneten sehr nahe übereinstimmen. Als Elektrolyten fungierten bei diesen Messungen verdünnte Auflösungen von Natriumsulfhydrat.

Für Elektroden aus Silbersulfid, die in Lösungen von Natriumsulfhydrat tauchen, müßte eine ganz analoge Formel gelten.

Die Elektrode entsendet Silberionen in die Lösung von Silbersulfhydrat, wir erhalten demnach für die gesuchte Potentialdifferenz:

$$\pi = A' - \frac{RT}{\varepsilon} \lg C_{Ag}$$

Bezeichnet ℓ_0 die Löslichkeit des Silbersulfhydrates in reinem Wasser, so ist die Gleichung

$$\ell_0^2 = C_{Ag}\, C_{HS}$$

erfüllt, wenn C_{Ag} die Konzentration der Silberionen, C_{HS} die Konzentration der Anionen in der die Elektrode bespülenden Lösung bezeichnet. Unser Ausdruck für die Potentialdifferenz geht demnach über in:

$$\pi = A' - \frac{RT}{\varepsilon} \lg \ell_0^2 + \frac{RT}{\varepsilon} \lg C_{HS}$$

Es folgt daraus zunächst, daß die gesuchte Potentialdifferenz mit steigender Konzentration der Lösung von Natriumsulfhydrat steigen muß. Das hat Bernfeld in der Tat durch Vergleichung einer in verschieden konzentrierte Lösungen von Natriumsulfhydrat getauchten Elektrode von Silbersulfid mit einer Ostwaldschen Normalelektrode nachweisen können:

C_{HS}	π	$d\pi$
1	0·1781 Volt	
		0·0551 Volt
0·1	0·1230	
		0·0540
0·01	0·0690	

Schaltet man zwei Silbersulfidelektroden gegeneinander, die von Lösungen bespült sind, in welchen sich die Konzentrationen der Anionen wie 1 zu 10 verhalten, so muß für 17° C (T = 290) die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden:

0·058 Volt

tragen. Bernfeld fand:

0·0551; 0·0540; 0·0577; 0·0540

Volt. Die thermodynamische Theorie hat sich also nach jeder Richtung hin bewährt.

Die in verdünnte Schwefelsäure getauchten Bleisuperoxydelektroden haben bei der Konstruktion der Akkumulatoren eine technische Anwendung von außerordentlich großer Wichtigkeit gefunden.

Leitet man durch verdünnte Schwefelsäure zwischen zwei Bleielektroden einen Strom, so überzieht sich die Anode mit einer dichten Schicht von Bleisuperoxyd, während an der Kathode eine kräftige Wasserstoffentwicklung eintritt. Unterbricht man den Strom, so findet man, daß die beiden Bleielektroden eine namhafte Potentialdifferenz gegeneinander haben; die Zelle wirkt wie ein kräftiges Element, das Strom liefert, bis sich das an der Anode abgelagerte Bleisuperoxyd in Bleisulfat verwandelt hat, das dann behufs Neuladung des Akkumulators in Bleisuperoxyd zurückverwandelt werden muß.

Die Vorgänge sowohl bei der Ladung als bei der Entladung der Akkumulatoren sind noch weit von ihrer vollständigen Aufklärung entfernt.

Leblanc nimmt eine Löslichkeit des Bleisuperoxydes in Wasser an, und zwar soll nach der Gleichung

$$PbO_2 + 2\,H_2O = \overset{++++}{Pb} + 4\,\overline{OH}$$

ein Hydrat des Superoxydes entstehen. Daß das Blei unter Umständen vierwertig sein kann, ist bekannt. Es gibt ein Chlorid von der Formel $PbCl_4$, ebenso ein Tetraazetat und F. Fischer[1]) hat auch ein Disulfat von der Formel $Pb(SO_4)_2$ sowie dessen Doppelsalze dargestellt.

Die vierwertigen Bleiionen sollen nun bei der Entladung unter Abgabe von zwei Äquivalentladungen an die Elektrode in zweiwertige Bleiionen übergehen, die sich alsbald mit den zweiwertigen SO_4-Ionen zu Bleisulfat vereinigen. An der Bleischwammelektrode vereinigen sich die zweiwertigen Bleiionen mit den SO_4-Ionen direkt zu Bleisulfat. Die Hydroxylionen werden durch die an die Elektrode herangedrängten Wasserstoffionen in Wasser verwandelt.

Nach Leblanc hätten wir also bei der Entladung des Akkumulators die folgenden Reaktionen zu unterscheiden:

$$PbO_2 + 2\,H_2O = \overset{++++}{Pb} + 4\,\overline{HO}$$

$$\overset{++++}{Pb} + Pb + 2\,\overline{S}\overline{O}_4 = 2\,PbSO_4$$

$$4\,\overline{OH} + 4\,\overset{+}{H} = 2\,H_2O$$

Liebenow[2]) hingegen nimmt an, die Superoxydelektrode entsende direkt zweiwertige Ionen von der Zusammensetzung

$$\overline{Pb}\,\overline{O}_2$$

die dann unter der Einwirkung der an die Elektrode herangedrängten Wasserstoffionen in zweiwertige Bleiionen und Wasser übergehen nach der Gleichung:

$$\overline{Pb}\,\overline{O}_2 + 4\,\overset{+}{H} = 2\,H_2O + \overset{++}{Pb}$$

Die letzteren verbinden sich dann mit den zweiwertigen SO_4-Ionen zu Bleisulfat:

$$\overset{++}{Pb} + \overline{S}\overline{O}_4 = PbSO_4$$

[1]) Dissertation Giessen 1900.

[2]) Zeitschr. für Elektrochemie 2, 420 und 653 (1895/6).

Die bei der Ladung des Akkumulators mit Wasserstoff beladene Bleischwammelektrode zeigt ein sehr schnell verfallendes Potential gegen die Schwefelsäure; das Potential ändert sogar bald nach der Unterbrechung des Ladestromes sein Vorzeichen.

Streintz und Aulinger[1]) fanden für die Potentialdifferenz einer mit Wasserstoff, beziehlich mit Bleisuperoxyd beladenen Bleiplatte gegen eine in Zinksulfatlösung getauchte amalgamierte Zinkplatte die folgenden Werte:

t	$Zn \mid Pb_{H_2}$	$Zn \mid Pb_{O_2}$
0	0·44	2·71
1·5	0·44	2·63
2·5	0·45	2·62
3·5	0·86	2·64
4·0	1·80	2·66
5·0	2·10	2·65

t gibt die in Minuten verflossene Zeit, die seit der Öffnung des ladenden Stromes bis zum Moment der Messung verflossen war.

Kalorimetrische Messungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß der Prozeß bei der Entladung der Akkumulatoren im wesentlichen auf eine Verwandlung der beiden Bleiplatten in Bleisulfat hinausläuft, nach der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + H_2O$$

Tschelzow[2]) ermittelte für die Bildungswärme des Bleisuperoxydes aus Bleioxyd und Sauerstoff den Wert:

$$(PbO, O) = 12{\cdot}14 \text{ Kal.}$$

während F. Streintz[3]) die etwas geringere Wärmetönung:

$$(PbO, O) = 10{\cdot}1 \text{ Kal.}$$

fand. Unter der Annahme, daß sich beide Platten des Akkumulators in Bleisulfat verwandeln, berechnet sich für die chemische Energie des Akkumulators der Wert:

88·6 Kal. nach Tschelzow
87·0 nach Streintz

Setzen wir nun voraus, daß die gesamte chemische Energie in Stromenergie übergeht, was angesichts der geringen von Streintz nachgewiesenen Helmholtzwärmen keinen wesentlichen Fehler involvieren kann, so würde sich die elektromotorische Kraft des Akkumulators zu

1·93 Volt, beziehlich 1·89 Volt

berechnen, was mit der gefundenen elektromotorischen Kraft sehr angenähert übereinstimmt.

Zu dem gleichen Resultat führte eine von Dolezalek[4]) ausgeführte Messungsreihe.

Gesetzt, der chemische Vorgang bei der Entladung und der Ladung eines Akkumulators würde in der Tat durch die stöchiometrische Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

[1]) Wiedemann, Annalen 27, 178 (1886).
[2]) Comptes rendus 100, 1458 (1885).
[3]) Wiedemann, Annalen 53, 698 (1894).
[4]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 349 (1898).

dargestellt, so ließe sich die elektromotorische Kraft zweier gegeneinander geschalteter, mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure beschickter Akkumulatoren leicht berechnen. Es enthalte der Akkumulator I die konzentriertere Säure, dann fließt der Strom von dem Akkumulator I zu dem Akkumulator II, es wird also I entladen und II geladen. Da sich wegen der gleichen Intensität der die beiden Akkumulatoren durchfließenden Ströme in beiden der Verbrauch von Bleisuperoxyd, Blei und Bleisulfat kompensiert, so bleibt als einzige chemische Arbeitsleistung der Transport der Schwefelsäure von I nach II und des Wassers von II nach I übrig.

Die der Überführung einer Grammolekel Schwefelsäure von I nach II entsprechende Strommenge ist

$$96580 \text{ Coulomb}$$

Bezeichnen wir also die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Akkumulatoren mit ΔE, so wird die Stromarbeit gegeben durch den Ausdruck:

$$A = \Delta E \times 96580 \text{ Volt-Coulomb}$$

Diese Arbeitsleistung läßt sich nun aber aus der chemischen Energie berechnen.

Nach den Messungen von J. Thomsen[1]) beträgt die Wärmeentwicklung bei dem Vermischen von a Grammolekeln Schwefelsäure mit b Grammolekeln Wasser:

$$W = \frac{a\,b}{b + 1{\cdot}798\,a}\,17860 \text{ cal.}$$

Die bei dem Transport der Schwefelsäure von I nach II entwickelte Wärmemenge ist aber gleich der Beimischungswärme von einer Grammolekel Schwefelsäure zu der Säure in II vermindert um die Beimischungswärme einer Grammolekel Schwefelsäure zu der Säure in I, also

$$Q_{II} - Q_{I}$$

Die bei dem Transport einer Grammolekel Wasser von II nach I entwickelte Wärmemenge ist in gleicher Weise gegeben durch die Differenz der Beimischungswärmen einer Grammolekel Wasser zu den beiden Säuren, also gleich:

$$Q'_{I} - Q'_{II}$$

Nach den Messungen von Thomsen ist:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860\,b^2}{(b + 1{\cdot}798\,a)^2} \text{ cal.}$$

und

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{\cdot}798\,a^2}{(b + 1{\cdot}798\,a)^2}\,17860 \text{ cal.}$$

Die Änderung der Gesamtenergie beträgt also:

$$U = (Q_{II} - Q_{I} + Q'_{I} - Q'_{II}) \text{ cal.}$$

Nun ist aber nach dem Satze von v. Helmholtz:

$$A = \frac{U}{0{\cdot}239} + T\,\frac{\partial A}{\partial T}$$

oder wenn wir für A seinen obigen Wert einsetzen:

$$\Delta E = \frac{U}{23083} + T\,\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$$

[1]) Thermochemische Untersuchungen 3, 8.

Da $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ nach den Messungen von Streintz bekannt ist, U mit Hilfe der obigen Formel von J. Thomsen berechnet werden kann, so läßt sich mit Hilfe der letzten Formel auch ΔE berechnen.

Dolezalek benützte bei seinen Messungen 5 mit verschieden konzentrierten Säurelösungen beschickte Akkumulatoren:

Nr.	Elektromotorische Kraft	% H_2SO_4
I	2·29	58·37
II	2·18	50·73
III	2·05	35·82
IV	1·94	19·07
V	1·82	3·91

Bei Gegeneinanderschaltung dieser Akkumulatoren ergaben sich die folgenden Werte für ΔE, verglichen mit den aus U berechneten:

Nr.	ΔE berechnet	ΔE gefunden
I—V	0·40	0·47
I—IV	0·29	0·35
II—IV	0·22	0·24
II—V	0·32	0·36
III—V	0·22	0·23
III—IV	0·11	0·11
II—III	0·11	0·13
I—II	0·08	0·11
IV—V	0·11	0·12

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist eine vorzügliche, so daß der den Strom liefernde chemische Prozeß im wesentlichen der vorausgesetzte

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

sein muß. Demnach würde sich also bei der Ladung des Akkumulators das an der Kathode befindliche Bleisulfat in metallisches Blei und das an der Anode befindliche in Bleisuperoxyd verwandeln.

Auf einige weitere interessante Messungsresultate von Dolezalek[1]) kann hier nur hingewiesen werden.

Gasketten.

Wir haben schon bei einer früheren Gelegenheit kurz darauf hingewiesen, daß eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte, die in die verdünnte Auflösung einer Säure oder eines Alkali taucht, als eine in bezug auf das Kation reversible Elektrode zu betrachten ist. Wir wollen nunmehr etwas genauer untersuchen, inwiefern die Erfahrung dieser Anschauung der Dinge entspricht.

Die mit Wasserstoff beladene Elektrode repräsentiert eine verdünnte Auflösung von Wasserstoff in dem Metall der Elektrode, so daß wir für die Berechnung der Änderung der freien Energie, die dem Übergang der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Wasserstoffmenge aus dem Zustand des in einem beliebigen Metall

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 533 (1898/9). Vgl. auch Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle, bei Knapp, 1901.

gelösten Wasserstoffes in Wasserstoffionen in einem beliebigen flüssigen Lösungsmittel entspricht, die Planckschen Formeln anwenden können. Entsendet die metallische Wasserstofflösung die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Menge von Wasserstoffionen in die sie bespülende flüssige Lösung, so nimmt die freie Energie des in dem Metall gelösten Wasserstoffes um den Betrag:

$$[u_{H_2} - T (s_{H_2} - R \lg c_{H_2})] \partial n$$

ab, wenn u_{H_2} den Energieinhalt, s_{H_2} die Entropie einer in dem jeweiligen Metalle aufgelösten Wasserstoffmolekel, c_{H_2} die Konzentration der Wasserstoffmolekeln in der metallischen Phase bezeichnet. Die freie Energie der in der flüssigen Lösung befindlichen Wasserstoffionen steigt hingegen um den Betrag:

$$2 [u'_H - T (\sigma_H - R \lg C_H)] \partial n$$

da ja jede Molekel Wasserstoff zwei Wasserstoffionen liefert. Der Gesamtverlust an freier Energie, also auch die Potentialdifferenz an der Elektrode wird demnach gegeben durch den Ausdruck:

$$[u_{H_2} - 2 u'_H - T (s_{H_2} - 2 \sigma_H)] \partial n + \frac{RT}{2 \varepsilon} \lg \frac{c_{H_2}}{C^2_H}$$

Die Größen

$$u_{H_2},\ u'_H,\ s_{H_2} \text{ und } \sigma_H$$

sind von der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode und der Wasserstoffionen in der flüssigen Lösung vollkommen unabhängig, hängen aber außer von der Temperatur und dem Druck auch von der chemischen Beschaffenheit sowohl des als Lösungsmittel für den Wasserstoff benützten Metalles, als auch des für die Wasserstoffionen benützten flüssigen Lösungsmittels ab, da ja das Gelöste und das Lösungsmittel stets in Wechselwirkung mit einander stehen und die angeführten Größen diese Wechselwirkung normieren.

Die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der Lösung kann demnach durch den Ausdruck:

$$\pi_H = A + \frac{RT}{2 \varepsilon} \lg \frac{c_{H_2}}{C^2_H}$$

dargestellt werden, man darf aber bei Benützung dieser Formel nicht vergessen, daß die Größe A selbst bei unveränderter Temperatur und unverändertem Druck nur solange als eine konstante Größe behandelt werden darf, als die chemische Natur der beiden in Betracht kommenden Lösungsmittel nicht geändert wird. Die Theorie läßt also von vorneherein erwarten, daß bei unveränderter Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode und der Wasserstoffionen in der flüssigen Lösung die Potentialdifferenz π_H verschiedene Werte für eine Platinelektrode und eine Quecksilberelektrode haben wird. Dasselbe gilt, wenn bei unverändertem Elektrodenmaterial das flüssige Lösungsmittel für die Wasserstoffionen geändert wird. Wir kommen auf diesen Punkt noch einmal in einem anderen Zusammenhange ausführlich zurück. Für die augenblicklichen Betrachtungen wollen wir voraussetzen, daß wir es stets mit Platinelektroden und mit in Wasser gelösten Ionen zu tun haben. Die Potentialdifferenz muß dann also mit der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode steigen, dagegen mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in der die Elektrode bespülenden Lösung sinken. Arbeitet man also mit Elektroden, in denen die Konzentration des Wasserstoffes angenähert konstant ist, so wird die Potentialdifferenz mit steigender Konzentration der Säure sinken. Das haben die Messungen von Smale[1]) über die Potentialdifferenzen zwischen Wasserstoffelektroden und verdünnten Säuren in der Tat bestätigt:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 577 (1894).

Konzentration der Säure	π_H H_2SO_4	HCl	H_3PO_4
0·1 normal	0·363 Volt	0·332 Volt	0·375 Volt
0·01 „	0·390	0·391	0·396
0·001 „	0·396	0·438	0·417

Daß die von uns abgeleitete Formel auch die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode sehr angenähert richtig darstellt, haben die Messungen von Czepinski[1]) dargetan. Der Genannte modifizierte die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode dadurch, daß er dieselbe nicht mit reinem Wasserstoff, sondern mit einem Gemenge von Wasserstoff und einem elektromotorisch vollkommen indifferenten Gase (Grubengas) bespülte.

Taucht man eine derartige Elektrode und eine mit reinem Wasserstoff bespülte Elektrode in dieselbe Säure, so muß gemäß der obigen Formel die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gegeben sein durch die Formel:

$$E = \frac{RT}{2\varepsilon} \lg \frac{c_{H_2}}{c'_{H_2}}$$

Für das Verhältnis der Konzentrationen des Wasserstoffes in den beiden Elektroden kann man aber ohne weiteres das Verhältnis der Partialdrucke des Wasserstoffes in dem die Elektroden bespülenden Gase einsetzen.

Czepinski erhielt bei 24^0 C unter Anwendung von 0·1 normaler Schwefelsäure die folgenden Potentialdifferenzen:

% H_2 in dem die Elektrode bespülenden Gase	E berechnet	gefunden
1%	0·0589 Volt	0·0634 Volt
2	0·0500	0·0512
4	0·0411	0·0411
11	0·0283	0·0287

Für kleinere Wasserstoffkonzentrationen bestehen zwischen den berechneten und den gefundenen Potentialdifferenzen bedeutendere Abweichungen: offenbar weil der stets vorhandene Luftsauerstoff durch Aufzehrung von Wasserstoff die Potentialdifferenz erhöht. Jedenfalls haben aber diese interessanten Messungen die Theorie bestätigt.

Die Sauerstoffelektrode entsendet Hydroxylionen in die Lösung; bezeichnen wir also die Entropien und die Konzentrationen, die in Betracht kommen, wie früher, so erhalten wir für die Potentialdifferenz an der Sauerstoffelektrode:

$$\pi_{OH} = B + RT \lg c_{O_2} \partial n' - RT \lg C_{OH} \partial n$$

Nun können aber in einer verdünnten Säure die Hydroxylionen nur von dem elektrolytisch dissoziierten Wasser herrühren. Es muß mithin nach der schon wiederholt benützten Gleichgewichtsbedingung

$$(C_H + C'_H)\, C_{OH} = \text{const.}$$

sein, da wir die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers mit großer Annäherung gleich 1 setzen können.

Es bezeichnet C'_H die Konzentration der von dem Wasser herrührenden Wasserstoffionen. Dieselbe wird jedenfalls im Vergleich zu C_H, d. h. der Konzentration der von der Säure herrührenden Wasserstoffionen klein sein, so daß wir erhalten:

[1]) Zeitschr. für anorganische Chemie **30**, 1 (1902).

$$C_{OH} = \frac{\text{const.}}{C_H}$$

der für die gesuchte Potentialdifferenz aufgestellte Ausdruck geht über in:

$$\pi_{OH} = B' + RT \lg c_{O_2} \delta n' + RT \lg C_H \delta n$$

Hier ist nun zu setzen

$$\delta n = \frac{1}{\varepsilon}, \quad \delta n' = \frac{1}{4\varepsilon}$$

das zweiwertige Sauerstoffatom ein einwertiges Hydroxylion liefert. Wir erten demnach:

$$\pi_{OH} = B + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg \sqrt{c_{O_2}}\, C^2_H$$

Diese Potentialdifferenz muß daher bei gleichbleibender Konzentration des ıerstoffes in der Elektrode mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in · die Elektrode bespülenden Lösung steigen. Auch diese Folgerung der Theorie ı Nernst hat durch die Messungen von Smale ihre Bestätigung gefunden:

Konzentration der Säure	π_{OH} H_2SO_4	HCl	H_3PO_4
0·1 normal	0·706 Volt	0·665 Volt	0·699 Volt
0·01 „	0·688	0·642	0·676
0·001 „	0·674	0·616	0·654

In der Lösung eines Alkalihydrates werden sich die Verhältnisse geradezu umhen, denn nun liefert der Elektrolyt reichlich Hydroxylionen, während die von · elektrolytischen Dissoziation des Wassers herrührenden Wasserstoffionen eine so kleinere Konzentration haben werden, je größer die Konzentration der Hydroionen in der Alkalilösung ist. Es muß demnach die Potentialdifferenz an der Sauerffelektrode mit steigender Konzentration der Alkalilösung sinken, an der Wasserffelektrode hingegen wird eine mit steigender Konzentration der Alkalilösung igende Potentialdifferenz auftreten. Beides hat Smale tatsächlich gefunden:

Konzentration der Lösung	π_{OH} KHO	NaHO
0·1 normal	0·072 Volt	0·074 Volt
0·01 „	0·103	0·102
0·001 „	0·137	0·135
	π_H	
0·1 normal	1·027 Volt	1·015 Volt
0·01 „	0·991	0·985
0·001 „	0·954	0·950

Die hohen Werte für die an der Wasserstoffelektrode in Alkalilösungen auftenden Potentialdifferenzen im Vergleich zu denen, die in verdünnten Säuren geıden wurden, sprechen gleichfalls für die Theorie von Nernst, da ja in den steren die Konzentration der Wasserstoffionen eine ungleich kleinere sein muß als den letzteren.

Die Summe dieser beiden Potentialdifferenzen gibt nun die elektromotorische aft der formierten Gaskette. Wir erhalten:

$$\pi = \pi_H + \pi_{OH} = A + B + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg c_{H_2} \sqrt{c_{O_2}}$$

Bei gleichbleibender Konzentration der beiden Gase in den Elektroden muß) π eine Konstante sein, unabhängig von der chemischen Natur des Elektrolyten,

in welchen die beiden Elektroden getaucht sind. Auch das hat Smale bis auf verschwindend kleine Abweichungen bestätigt gefunden:

Konzentration der Lösung	π H_2SO_4	H_3PO_4	KHO	NaHO
0·1 normal . . .	1·070 Volt	1·074 Volt	1·098 Volt	1·088 Volt
0·01 „ . . .	1·073	1·075	1·095	1·088
0·001 „ . . .	1·074	1·072	1·093	1·084

Die Messungen von Glaser[1]) über die elektromotorische Kraft einer mit verschieden konzentrierten Lösungen von Kaliumhydroxyd formierten Gaskette haben die von der Theorie verlangte Unabhängigkeit derselben von der Konzentration der angewendeten Lösung gleichfalls erwiesen:

Konzentration der Säure	I	II
0·5 normal	1·082 Volt	1·082 Volt
4·0 „	1·086	1·085
8·0 „	1·087	1·088

Bei den unter I verzeichneten Messungen hatten die Gase das Element 15 Stunden, bei den unter II verzeichneten Messungen 20 Stunden durchströmt.

Die etwas höheren Werte, die sich für die Alkalilösungen im Vergleich zu den mit verdünnten Säuren erhaltenen ergeben haben, rühren offenbar von der unvermeidlichen Verunreinigung der Alkalilösungen durch das Karbonat der betreffenden Metalle her.

Da sich unter allen Umständen ein Verteilungsgleichgewicht sowohl des Wasserstoffes als des Sauerstoffes zwischen den beiden ineinander unlöslichen Lösungsmitteln — Elektrodenmetall und Wasser — herstellen wird, so können wir in der obigen Formel die Konzentrationen der Gase in den Elektroden durch die Konzentrationen derselben Gase in der flüssigen Lösung ersetzen. Es kommt dadurch nur eine von der Temperatur, dem Druck und dem Elektrodenmaterial abhängige, von der Konzentration aber unabhängige Größe in die Formel. Wir können daher setzen:

$$\pi = D + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg C_{H_2} \sqrt{C_{O_2}}$$

Die absoluten Werte für die elektromotorische Kraft der Groveschen Knallgaskette, die der soeben entwickelten Theorie nach von der Konzentration der beiden Gase in den Elektroden abhängt, sind, wie die sorgfältigen Messungen von Bose[2]) gezeigt haben, außerordentlich schwankende. Für die niedrigsten Werte setzt er an:

1·1220 Volt bei 25° C
1·1182 bei 31·57° C
1·1090 bei 40° C

wobei zu bemerken ist, daß der auf 25° C bezügliche Wert noch etwas zu niedrig sein dürfte, da die Sättigung der Elektroden mit Gas bei höheren Temperaturen viel schneller erfolgt als bei tieferen.

Wenn man eine Gaskette mit schwachem Strom sehr langsam aufladet und die Ladung lange Zeit fortsetzt, so kann man, wie Bose gezeigt hat, eine obere Grenze der elektromotorischen Kraft erreichen. Bose lud eines seiner Elemente 19 Tage lang auf und beobachtete dabei nicht allein, daß die Entladung des Elementes sehr

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 373 (1897/8).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 38, 1 (1901).

iel langsamer erfolgte, sondern auch, daß die Kette während längerer Zeit den onstanten Wert

$$1\cdot1542 \text{ Volt}$$

ei 25° C und 76 *cm* Druck beibehielt. Diesen Wert betrachtet Bose als die obere Grenze der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette und setzt vorläufig als den wahrscheinlichsten Wert an:

$$E = 1\cdot1392 \pm 0\cdot0150 \text{ Volt}$$

Bei der langsamen Entladung der Knallgaselemente treten oft ganz merkwürdige Schwankungen der elektromotorischen Kraft auf, die wohl in erster Linie auf das außerordentlich langsame Diffundieren der Gase in die Elektrode hinein und aus der Elektrode heraus zu schieben sind: es kommen dadurch alle früheren Zustände der Elektrode, wenn auch in sehr abgeschwächtem Maße, wieder zum Vorschein. Jedenfalls können nach den Beobachtungen von Bose die bisherigen Messungen mit nur oberflächlich gesättigten Elektroden ausgeführt worden sein. Zu alledem kommen noch die chemischen Komplikationen an der Sauerstoffelektrode durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und vielleicht auch von Überschwefelsäure. Da sich das Wasserstoffsuperoxyd an blanken Elektroden sehr viel langsamer als an gut platinierten Elektroden zersetzt, so müssen sich die Gleichgewichte an blanken und an platinierten Elektroden verschieden schnell herstellen. Darauf beruhen offenbar, wenigstens zum Teile, die Verschiedenheiten der elektromotorischen Kräfte an blanken und platinierten Elektroden, vor allen Dingen aber das verschiedene Tempo des Abfalles der elektromotorischen Kraft an den beiden Elektroden.

Auf ganz merkwürdige Verhältnisse stießen Bose und Kochan[1]) bei der Untersuchung eines Knallgaselementes mit Goldelektroden. Die in reinster Schwefelsäure befindlichen Elektroden änderten beim Aufladen ihr Aussehen in auffälliger Weise. Die Wasserstoffelektrode überzieht sich mit einer braunschwarzen Substanz, die fein zerteiltes Gold zu sein scheint; an der Sauerstoffelektrode bildet sich eine orangefarbene kolloidale Schicht, die sich allmählich loslöst. Die elektromotorische Kraft dieser Kette sank von dem Anfangswert:

$$1\cdot8029 \text{ Volt}$$

erst schnell, dann langsamer. Die Abnahme der elektromotorischen Kraft zeigte aber eine deutliche tägliche Periode, insofern man bei hellem Tageslicht kleinere elektromotorische Kräfte fand als in den dunklen Tagesstunden. Beim gänzlichen Verdunkeln des Beobachtungszimmers erhielt man hohe Werte für die elektromotorische Kraft und die Schwankungen hörten auf. Es zeigte sich bald, daß der Sitz dieser Schwankungen an der Sauerstoffelektrode zu suchen sei. Helles weißes Licht, insbesonders das Licht des Aronsschen Quecksilberbogens und der Auerlampe bewirkt eine namhafte Erniedrigung der elektromotorischen Kraft, gelbes und grünes Licht erwies sich ohne nennenswerte Wirkung, rotes Licht hingegen und besonders die langen Wellen im ultraroten Spektrum bedingten ein beschleunigtes Ansteigen der elektromotorischen Kraft. Röntgenstrahlen bedingten eine starke Abnahme der elektromotorischen Kraft.

Über den Grund dieser merkwürdigen Erscheinungen lassen sich bislang nicht einmal Vermutungen äußern, jedenfalls beweisen aber die wertvollen Untersuchungen von Bose, daß alle mit Gaselementen ausgeführten Messungen vorläufig mit Vorsicht aufzunehmen sind.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 38, 29 (1901).

Handelt es sich um eine nach dem Schema

$$H \mid HCl \mid Cl$$

aufgebaute Gaskette, so leuchtet nach den früheren theoretischen Erörterungen unmittelbar ein, daß die Potentialdifferenz sowohl an der Wasserstoffelektrode als an der Chlorelektrode mit steigender Konzentration der in dem Element befindlichen Salzsäurelösung sinken muß. Denn es ist:

$$\pi_H = A + RT \lg \frac{c_{H_2}}{C^2_H} \partial n$$

$$\pi_{Cl} = B + RT \lg \frac{c_{Cl_2}}{C^2_{Cl}} \partial n$$

Smale fand:

Konzentration der Salzsäure	π_H	π_{Cl}
1 norm.	0·288 Volt	1·071 Volt
0·1 „	0·343	1·129
0·01 „	0·403	1·144
0·001 „	0·456	1·175

Man kann mit Hilfe dieser Versuchsdaten die Theorie von Nernst sogar quantitativ prüfen. Bezeichnen wir die Potentialdifferenz an der Wasserstoffelektrode in einer Salzsäurelösung, der die Konzentration der Wasserstoffionen C_1 entspricht, mit π_1, in einer Salzsäurelösung hingegen, in der die Konzentration der Wasserstoffionen C_2 beträgt, mit π_2, so muß:

$$\pi_2 - \pi_1 = RT \lg \frac{C_1}{C_2} \partial n$$

sein, wenn die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode dieselbe geblieben ist. Es ergibt sich, wenn wir für R und ∂n ihre Werte einsetzen, die natürlichen Logarithmen in gemeine verwandeln und für T 290 einsetzen, da Smale bei 17° C gemessen hat:

$$\pi_2 - \pi_1 = 0{\cdot}0580 \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

Für C_1 und C_2 können wir für die stark dissoziierte Salzsäure ohneweiters die Konzentrationen der angewendeten Säuren einsetzen. Setzt man die für die normale Salzsäurelösung gefundene Potentialdifferenz gleich π_1, so läßt sich nach der obigen Formel π_2 berechnen. Man erhält so:

Konzentration der Salzsäurelösung	π_2 gefunden	π_2 berechnet
1 norm.	0·288 Volt	—
0·1 „	0·343	0·346 Volt
0·01 „	0·403	0·404
0·001 „	0·456	0·462

Die berechneten und die beobachteten Potentialdifferenzen stimmen bis auf wenige Tausendstel Volt untereinander überein. Für die an der Chlorelektrode auftretenden Potentialdifferenzen zeigen sich jedoch Abweichungen, die offenbar auf Störungen durch sekundäre chemische Einwirkungen des Chlor auf die Salzsäure und die Platinelektrode zurückzuführen sind.

Formiert man ein Konzentrationselement von dem Typus:

$$Pt_H \; c_1 \, HCl \parallel c_2 \, HCl \, Pt_H$$

indem die Chlorwasserstoffsäure ebensogut durch Brom- wie durch Jodwasserstoffsäure ersetzt werden kann, so müßte dessen elektromotorische Kraft, da seine Elektroden in bezug auf das Kation reversibel sind, nach den früheren Ableitungen durch die Formel

$$E = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

gegeben sein, und zwar müßte der Strom von der verdünnteren Säure zu der konzentrierteren fließen. Auch diese Folgerung der Theorie ist durch die Messungen von Macintosh[1]) vollkommen bestätigt worden.

In der folgenden Tabelle ist unter $\frac{C}{C'}$ das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Säurelösungen, unter „berechnet" die nach der obigen Formel berechnete elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes verzeichnet. Das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen in den beiden Säurelösungen ist aus den von F. Kohlrausch ermittelten Leitfähigkeiten berechnet.

$\frac{C}{C'}$	Elektromotorische Kraft gefunden	berechnet für H Cl	berechnet für H Br	berechnet für H J
0·1	0·0190 Volt	0·0183 Volt	0·0196 Volt	0·0183 Volt
0·01	0·0372	0·0350	0·0364	0·0355
0·001	0·0555	0·0544	0·0571	0·0573

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen elektromotorischen Kräften ist eine recht befriedigende: die gefundenen elektromotorischen Kräfte können mit den berechneten nicht genauer übereinstimmen, da, wie wir gesehen haben, das Leitvermögen kein ganz zuverlässiges Maß für den Dissoziationsgrad ist.

Oxydations- und Reduktionsketten.

Die Theorie der zuerst von Wilder Bancroft[2]) systematisch durchgemessenen Oxydations- und Reduktionsketten läßt sich nach einem von Nernst[3]) geäußerten und alsbald näher zu untersuchenden Gedanken an die Theorie der Gasketten anschließen.

Was die Ketten selber anbelangt, so ist das Folgende zu bemerken. Man verbindet zweckmäßig das Oxydations- und das Reduktionsmittel durch die Lösung eines indifferenten Elektrolyten leitend mit einander, und zwar ist die chemische Zusammensetzung desselben, wie Bancroft gefunden hat, für die elektromotorische Kraft der jeweiligen Kombination ohne jeden Belang. Der Strom fließt immer von dem Reduktionsmittel durch die indifferente Lösung zu dem Oxydationsmittel. Die von Bancroft gefundenen Potentialdifferenzen sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt. Die Werte beziehen sich auf $^1/_5$ normale Lösungen. Die saure Lösung von Kaliumpermanganat, welche zur Anwendung kam, war nur halb so stark; für die schwerlöslichen Salze, wie z. B. Kaliumperchlorat, kamen gesättigte Lösungen zur Verwendung. Übrigens übt, wie Bancroft durch eigene Versuche erwiesen hat, die Konzentration der angewendeten Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen so gut wie gar keinen Einfluß auf die zu erzielende Potentialdifferenz aus. Die

[1]) Journ. of physic. Chemistry 2, 273 (1898).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 10, 387 (1892).
[3]) Lehrbuch, 4. Auflage, p. 710.

Messungen wurden bei einer Temperatur von 16° bis 18° C ausgeführt. In der Tabelle sind die Reduktionsmittel in der Vertikalen, die Oxydationsmittel in der Horizontalen angeordnet.

	$KMnO_4 + H_2SO_4$	$Cl_2 + KCl$	$KJO_3 + H_2SO_4$	$Br_2 + KBr$	$H_2Cr_2O_7$	$Br_2 + KHO$	HNO_3	$Cl_2 + KHO$	$K_2Cr_2O_7$
$SnCl_2 + KHO$	2·061	1·969		1·723	1·697	1·618		1·486	1·366
Schwefelnatrium . . .	1·855	1·758	1·578	1·519	1·486	1·405	1·349	1·278	1·154
$NH_2OH + NaHO$ . .		1·725		1·480					1·120
Chromoazetat + KHO		1·696		1·454					1·094
Pyrogallol, KHO . .	1·680	1·590		1·348	1·316	1·233			0·984
Hydrochinon, KHO .	1·531				1·165				0·828
Kalium-Ferrooxalat . .	1·485	1·379							0·775
Ferricyankalium . . .		1·190		0·948	0·925				0·589
Jod + KHO		1·178		0·934	0·905				0·572
$SnCl_2 + HCl$	1·265	1·171		0·928	0·900	0·819		0·688	0·566
Arsenigsaures Kali . .	1·256	1·160		0·918	0·889	0·809		0·679	0·556
NaH_2PO_2		1·152			0·879				0·545
Cu_2Cl_2	1·203	1·104		0·865	0·836				0·505
$Na_2S_2O_3$	1·189	1·088		0·846	0·820	0·736		0·607	0·487
Na_2SO_3	1·181	1·082	0·905	0·839	0·812	0·729	0·672	0·601	0·478
Na_2HPO_3		1·071			0·802				0·469
Ferrocyankalium . . .	1·168	1·070	0·894	0·828	0·801	0·719	0·661	0·589	0·467
$FeSO_4$, neutral	1·129				0·764				0·428
Hydroxylamin, HCl .		1·028		0·786					0·425
$NaHSO_3$	1·100	1·001	0·826	0·758	0·733	0·651	0·594	0·524	0·400
H_2SO_3	1·044	0·946		0·705	0·679	0·596		0·469	0·345
$FeSO_4 + H_2SO_4$ . .	0·968	0·875		0·628	0·602				0·268

Die Ergebnisse derartiger Messungen sind für den Chemiker von ganz besonderem Interesse. Denn da die von Bancroft gemessenen Potentialdifferenzen direkt den Verlust an freier Energie geben, der durch die Oxydation des jeweiligen Reduktionsmittels durch das jeweilige Oxydationsmittel bedingt wird, so liefert die Bancroftsche Tabelle ein direktes Maß für die Stärke der durchgemessenen Oxydations- und Reduktionsmittel.

Von chemisch interessanten Ergebnissen dieser Messungen wollen wir in erster Linie hervorheben, daß, während Chlor und Brom mit Alkali ein Oxydationsmittel liefern, das Jod mit Alkali ein Reduktionsmittel hervorbringt. Bancroft konnte das erstens durch die Richtung des Stromes nachweisen, ferner aber auch durch die rein chemische Beobachtung, daß beim Zusatz einer alkalischen Jodlösung zu einem Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid eine Blaufärbung eintrat.

Das indifferente Ion der betreffenden Salze ist für die Potentialdifferenz ohne jeden Belang: Ferrosalze geben dieselbe Potentialdifferenz, gleichviel ob man das Sulfat, das Chlorid oder das Oxalat mit derselben Säure gemischt gegen dasselbe Oxydationsmittel schaltet. Große Verschiedenheiten treten jedoch auf, sowie Wasserstoffionen in das Spiel kommen. So sind Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit und schweflige Säure verschieden starke Reduktionsmittel. Dasselbe gilt für die oxydierenden Salze und die entsprechenden Säuren, auch diese sind verschieden starke Oxydationsmittel.

Die gefundenen Potentialdifferenzen sind ausgeprägt additiv: die Differenzen zweier horizontaler oder vertikaler Reihen sind innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler konstant. Auch konnte Bancroft durch eigene Messungen feststellen, daß zwei gegeneinander geschaltete Oxydationsmittel Potentialdifferenzen liefern, die den soeben erwähnten Differenzen gleich sind.

Neumann[1]) hat die Potentialdifferenzen zwischen einigen eine Platinelektrode bespülenden Oxydations- und Reduktionsmitteln und einer Ostwaldschen Normalelektrode gemessen. Setzt man die Potentialdifferenz an der letzteren gleich

— 0·560 Volt

so ergeben sich die folgenden absoluten Oxydations- und Reduktionspotentiale:

Pt | $K_2Cr_2O_7$	— 1·063 Volt
Pt | $NaHSO_3$	— 0·662
Pt | K_4FeCy_6	— 0·593
Pt | HNO_3	— 1·259
Pt | $FeSO_4$	— 0·635
Pt | $H_2Cr_2O_7$	— 1·397

Mit Hilfe dieser Werte lassen sich die elektromotorischen Kräfte der von Bancroft gemessenen Oxydations- und Reduktionsketten in ihre Einzelpotentiale auflösen, so daß man die Oxydations- und Reduktionsmittel in eine Art von Spannungsreihe ordnen kann. Als stärkstes Reduktionsmittel stellte sich eine alkalische Lösung von Stannochlorid, als stärkstes Oxydationsmittel eine Lösung von Kaliumpermanganat heraus.

Übrigens hat Fredenhagen[2]) mit Recht hervorgehoben, daß die Begriffe Oxydations- und Reduktionsmittel ganz relative sind, insofern ein Oxydationsmittel die Rolle eines Reduktionsmittels übernehmen kann, wenn man es mit einem stärkeren Oxydationsmittel zu einer Kette vereinigt.

Man kann mit Fredenhagen die Oxydationsmittel in drei Kategorien einteilen:

a) es entstehen bei der Oxydation Ionen; z. B. wie bei den Vorgängen

$$Cu + \varepsilon = \overset{+}{Cu}$$

$$H_2 + 2\varepsilon = 2\overset{+}{H}$$

b) die positive Ladung der Ionen wird vergrößert:

$$\overset{++}{Fe} + \varepsilon = \overset{+++}{Fe}$$

$$\overset{+}{Cu} + \varepsilon = \overset{++}{Cu}$$

c) es entstehen neue Ionen, indem elektrisch neutrale Substanzen, die durch den Zerfall eines komplexen Ion entstehen, in den geladenen Zustand übergehen:

$$2\,\overset{-}{Mn}O_4 = 2\,\overset{++}{Mn} + 3\,\overset{=}{O} + \tfrac{5}{2}\,O_2$$

Die zu erwartende Potentialdifferenz hängt natürlich von der Art des chemischen Umsatzes ab.

Der ersten Kategorie gehören die Vorgänge in den Ketten vom Typus des Daniellschen Elementes an: diese Ketten sind durch die früheren Betrachtungen erledigt.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 193 (1894).
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie **29**, 396 (1902).

Der zweiten Kategorie gehören die Elemente an, in denen ein n-wertiges Ion in ein m-wertiges übergeht nach der Gleichung:

$$\overset{n+}{M} + (m - n)\,\varepsilon = \overset{m+}{M}$$

Für die Einheit der zum Aufladen der n-wertigen Ionen zu m-wertigen Ionen verbrauchten Elektrizitätsmenge erhalten wir die Änderung der freien Energie:

$$\delta \mathfrak{F} = A' + \frac{RT}{(m - n)\,\varepsilon} \lg \frac{C_M^{n+}}{C_M^{m+}}$$

Befinden sich die beiden Ionen von verschiedener Wertigkeit innerhalb der Lösung in den dem chemischen Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationen, so ist die Änderung der freien Energie:

$$o = A' + \frac{RT}{(m - n)\,\varepsilon} \lg \frac{c_M^{n+}}{c_M^{m+}}$$

Durch Elimination von A' aus diesen beiden Gleichungen kommen wir einfach auf die früher diskutierte van 't Hoffsche Formel, die Peters und Fredenhagen bestätigt haben.

Nach Nernst soll nun, wie schon erwähnt wurde, die ganze Potentialdifferenz in einer Oxydations-Reduktionskette dadurch zustande kommen, daß das Oxydationsmittel die unangreifbare Elektrode mit Sauerstoff, das Reduktionsmittel hingegen mit Wasserstoff beladet. Die Oxydations-Reduktionsketten wären dann also im Grunde Knallgasketten, in denen die Sauerstoff-, beziehlich die Wasserstoffbeladung der Elektroden je nach der Stärke des Oxydations-, beziehlich des Reduktionsmittels verschiedene Werte hat. Wenn auch die wirklichen Vorgänge an den Elektroden wohl kaum in allen Fällen diesem Schema entsprechen werden, so ist diese Vorstellung von Nernst doch eine ausgezeichnete Arbeitshypothese, die die Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringt und ihre Beschreibung wesentlich erleichtert.

Die Reduktion könnte man sich nach dem folgenden Schema verlaufend denken:

$$2\,\overset{m+}{M} + (m - n)\,H_2 = 2\,\overset{n+}{M} + 2\,(m - n)\,\overset{+}{H}$$

und für die Oxydation ergäbe sich die Gleichung:

$$2\,\overset{n+}{M} + \frac{m - n}{2}\,O_2 = 2\,\overset{m+}{M} + (m - n)\,\overset{=}{O}$$

Wenden wir auf diese beiden Reaktionen unsere Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma \nu \lg C = \lg k$$

an, so erhalten wir für die Konzentration des Wasserstoffes, beziehlich des Sauerstoffes in der Lösung:

$$C_{H_2} = \left(\frac{C_M^{n+}}{C_M^{m+}}\right)^{\frac{2}{m-n}} \frac{C^2_H}{k}$$

und

$$C_{O_2} = \left(\frac{C_M^{m+}}{C_M^{n+}}\right)^{\frac{4}{m-n}} \frac{C^2_O}{k'}$$

Da sich zwischen der Elektrode und der Lösung ein Verteilungsgleichgewicht des Wasserstoffes und des Sauerstoffes herstellen wird, so können wir die Gasbeladungen

der Elektroden den zuletzt angeführten Werten proportional setzen. Die Wasserstoffbeladung steigt demnach mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen und mit steigender Konzentration der n-wertigen Ionen; die Sauerstoffbeladung der Elektrode steigt hingegen mit steigender Konzentration der Sauerstoffionen und mit abnehmender Konzentration der n-wertigen Ionen. Da ferner gemäß der Dissoziationsisotherme des Wassers bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$C^2_H C_O = \text{const.}$$

sein muß, so wird die Sauerstoffbeladung der Elektrode der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung verkehrt proportional sein.

Die Nernstsche Theorie führt nun zu einigen experimentell prüfbaren Folgerungen.

Nach der obigen Formel entspricht einem bestimmten Verhältnis der Konzentrationen der beiden Ionen

$$\overset{n+}{M} \text{ und } \overset{m+}{M}$$

eine bestimmte Konzentration des Sauerstoffes in der Lösung, also auch in der Elektrode. Ändert man die Sauerstoffkonzentration, z. B. durch anodische Polarisation der Elektrode, so muß eine Umsetzung in der Lösung eintreten, bis sich ein neues, der nunmehrigen Konzentration des Sauerstoffes entsprechendes Gleichgewicht hergestellt hat, und zwar müßte mit steigender Sauerstoffkonzentration die Konzentration der Ionen von höherer Wertigkeit in der Lösung steigen. Stellt man Ketten zusammen, die aus einer in ein Gemisch von in Kalilauge gelöstem Ferricyankalium und Ferrocyankalium getauchten Platinelektrode und einer mit Sauerstoff unter Atmosphärendruck in derselben Lauge gesättigten Platinelektrode bestehen, so erhält man für eine 0·025 normale Kalilauge die folgenden Potentialdifferenzen:

$\frac{C_{K_3FeCy_6}}{C_{K_4FeCy_6}}$	E
90 : 10	— 0·110
80 : 20	— 0·091
50 : 50	— 0·058
20 : 80	— 0·023
10 : 90	— 0·002
9 : 91	± 0·000
5 : 95	+ 0·016
0·25 : 99·75	+ 0·092

Das Konzentrationsverhältnis von 9% Ferricyankalium und 91% Ferrocyankalium entspricht also dem Gleichgewicht gegen Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Beim Passieren dieses dem Gleichgewicht entsprechenden Verhältnisses erleidet das Element einen Polwechsel, ganz wie wir das früher bei Betrachtung der Versuche von Knüpffer (p. 326) gefunden haben. Es geht daraus hervor, daß eine Lösung, die mehr als 9% Ferricyankalium enthält, der Sauerstoffelektrode gegenüber ein Oxydationsmittel, eine an Ferricyankalium ärmere Lösung hingegen ein Reduktionsmittel ist.

Es wurden die Konzentrationen der Gase in den Elektroden, also auch in der Lösung durch anodische, beziehlich kathodische Polarisation geändert. Die Versuche mit einer sauren gemischten Lösung von Ferro- und Ferrisulfat sowie mit alkalischen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium zeigten, daß nach der Polarisation mit 10^{-5} Amp. sich dauernd ein neues Potential einstellte, es war also in der Lösung, wie die Theorie es vorhersehen ließ, eine Veränderung eingetreten.

Erhöht man in der Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen, so wird der Theorie nach der Effekt ein ganz verschiedener sein, je nachdem man es mit einer Wasserstoff- oder einer Sauerstoffelektrode zu tun hat.

Die Potentialdifferenz an der ersteren muß praktisch von der Konzentration der Wasserstoffionen unabhängig sein, denn die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode steigt dem Quadrat der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung proportional. Die Potentialdifferenz an einer Wasserstoffelektrode ist aber der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode direkt, dem Quadrat der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung verkehrt proportional. Die Potentialdifferenz an der Reduktionselektrode muß daher von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung unabhängig sein.

In der Tat fand Fredenhagen, daß die Potentialdifferenz einer Platinelektrode in einem Gemisch von Ferro- und Ferricyankalium gegen eine Normalkalomelelektrode dieselbe ist, gleichviel ob man als Lösungsmittel Wasser, 0·1 normale Essigsäure oder 0·025 normale Kalilauge benützt.

$\frac{C_{K_3 Fe Cy_6}}{C_{K_4 Fe Cy_6}}$	0·025 norm. KHO	H_2O	0·1 norm. $C_2H_4O_2$
10:90	0·132	0·133	0·133
20:80	0·153	0·153	0·152
50:50	0·188	0·189	0·187
80:20	0·221	0·222	0·221
90:10	0·240	0·241	0·240

Die Sauerstoffbeladung der Elektrode ist jedoch der Konzentration der Wasserstoffionen verkehrt proportional, infolge davon muß das Potential gegen eine Wasserstoffelektrode umso geringer sein, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist. Fredenhagen fand in 0·1 normaler Essigsäure und in normaler Kalilauge die folgenden Potentialdifferenzen:

$\frac{C_{K_3 Fe Cy_6}}{C_{K_4 Fe Cy_6}}$	0·1 norm. $C_2H_4O_2$	$\frac{1}{1}$ norm. KHO
10:90	0·570	1·229
20:80	0·589	1·250
50:50	0·624	1·285
80:20	0·658	1·318
90:10	0·677	1·336

Daß für konzentriertere Lösungen, besonders von stark dissoziierten Elektrolyten die theoretischen Voraussetzungen nicht vollständig zutreffen, kann uns nicht wundernehmen: die theoretischen Formeln gelten ja nur für hoch verdünnte Lösungen.

Man kommt nun aber, wie Nernst und Sand[1]) gezeigt haben, mit Hilfe der Nernstschen Theorie nicht nur zu einer qualitativen, sondern auch zu einer quantitativen Beschreibung der Erscheinungen. Die Genannten wählten als Oxydationsmittel die unterchlorige Säure, welche nach der Gleichung:

$$2\,HClO \rightleftarrows 2\,HCl + O_2$$

zerfällt. Wir wissen ferner durch die früher besprochene Untersuchung von Jakowkin (S. 226), daß die unterchlorige Säure und die Salzsäure Anlaß geben zu dem Gleichgewicht:

$$HClO + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2$$

Sättigt man z. B. eine 0·1 normale Lösung von Salzsäure mit Chlor, so enthält die resultierende Lösung nach Jakowkin im Gleichgewicht pro Liter:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 48, 600 (1904).

$$HClO = 0{\cdot}0026 \text{ Mole}$$
$$\overset{+}{H} = \overset{-}{Cl} = 0{\cdot}0936 \text{ Grammionen}$$

Taucht man in diese Lösung eine Platinelektrode und bestimmt die Potential- ferenz zwischen ihr und einer mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode, die in e Lösung von gleicher Konzentration der Wasserstoffionen eintaucht, so erhält n nach E. Müller bei 15° C:

$$1{\cdot}4934 \text{ Volt}$$

hrend nach Bose die elektromotorische Kraft einer unter Atmosphärendruck bei rselben Temperatur arbeitenden Knallgaskette

$$1{\cdot}154 \text{ Volt}$$

trägt. Die Sauerstoffelektrode der erstgenannten Kette enthält also offenbar mehr uerstoff als die der Knallgaskette.

Die Konzentration des Sauerstoffes in der erstgenannten Kette läßt sich aber it Hilfe der Nernstschen Theorie auf folgende Weise berechnen. Die elektromo- rische Kraft der Knallgaskette ist gegeben durch den Ausdruck:

$$E = D + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg C_{H_2} \sqrt{C_{O_2}}$$

Angenommen, in beiden Ketten hätte der Wasserstoff in den betreffenden Lö- ungen dieselbe Konzentration, so müßte, wenn wir alles in absoluten Einheiten essen:

$$(1{\cdot}4934 - 1{\cdot}154)\, 10^8 = \frac{RT}{4\varepsilon} \lg \frac{C'_{O_2}}{C_{O_2}}$$

ein, wenn C'_{O_2} die Konzentration des Sauerstoffes in der mit unterchloriger Säure eschickten Kette ist. Setzen wir hier die Werte ein:

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5$$
$$T = 288$$
$$\varepsilon = 9658$$

o ergibt sich für die Konzentration des Sauerstoffes an der Hypochloritelektrode:

$$C'_{O_2} = 10^{23{\cdot}78}\, C_{O_2}$$

Es berechnet sich aber nach den Versuchen von Jakowkin die Gleich- gewichtskonstante für die Reaktion:

$$2\,HClO \rightleftarrows 2\,HCl + O_2$$

zu

$$\frac{C^2_H\, C^2_{Cl}\, C'_{O_2}}{C^2_{HClO}} = \frac{(0{\cdot}0936)^4\, 10^{23{\cdot}78}\, C_{O_2}}{(0{\cdot}0026)^2} = 10^{24{\cdot}84}\, C_{O_2}$$

so daß wir für die Sauerstoffkonzentration an der Hypochloritelektrode bei einer beliebigen Verdünnung der Lösung von unterchloriger Säure erhalten:

$$C'_{O_2} = C_{O_2}\, 10^{24{\cdot}84}\, \frac{C^2_{HClO}}{C^2_H\, C^2_{Cl}}$$

Dieser Wert ist in die obige Formel einzusetzen. Wir erhalten demnach für ie elektromotorische Kraft der mit unterchloriger Säure beschickten Knallgaskette:

$$E = 1{\cdot}509 + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg \frac{C_{HClO}}{C_H\, C_{Cl}}$$

Nach dieser Formel müßten sich also die elektromotorischen Kräfte für beliebige Konzentrationen der unterchlorigen Säure berechnen lassen, wenn man die Konzentration der unzersetzten unterchlorigen Säure sowie die der Wasserstoffionen und der Chlorionen in der die Elektrode bespülenden Lösung kennt. Nernst und Sand haben eine Reihe derartiger Ketten gemessen und haben eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen elektromotorischen Kräften konstatieren können, solange die Konzentration der unterchlorigen Säure in der jeweilig benützten Lösung nicht zu gering war.

Luther und Inglis[1]) haben für die elektromotorische Kraft einer Knallgaskette, in der der Sauerstoff zum Teile durch Ozon ersetzt war, bei etwa 1° C den Wert:

$$(1{\cdot}861 + 0{\cdot}054 \lg_{10} C_{O_3}) \text{ Volt}$$

gefunden, während nach Smale die elektromotorische Kraft einer gewöhnlichen Knallgaskette bei derselben Temperatur

1·091 Volt

beträgt. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß hier auch in erster Linie die größere Sauerstoffkonzentration in der Sauerstoffelektrode eine entscheidende Rolle spielt, und zwar müßte dieselbe, ganz wie Luther und Inglis gefunden haben, mit steigendem Ozongehalt der Lösung steigen. Daß es sich in der Tat im wesentlichen um eine Knallgaskette handelt, beweist die weitere Beobachtung der genannten Forscher, daß die elektromotorische Kraft von der Konzentration der Wasserstoffionen in der die Elektrode bespülenden Lösung ganz unabhängig ist.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß durch die schöne Untersuchung von Haber und Bruner[2]) auch das sogenannte Kohlenelement von Jaques als eine Oxydations-Reduktionskette entlarvt worden ist.

Zwischen einer Eisenelektrode und einer Kohlenelektrode in geschmolzenem Ätznatron besteht eine Potentialdifferenz von etwas über einem Volt, und zwar fließt der Strom im Element von der Kohle zum Eisen. Das Eisen überzieht sich dabei mit einer Oxydschicht und wird passiv. Haber und Bruner wiesen nach, daß die Gegenwart von Natriummanganat in der Schmelze für das Zustandekommen einer konstanten Potentialdifferenz zwischen dem Eisen und der Schmelze durchaus notwendig ist. Man erreicht das hohe Potential sehr leicht durch Zusatz von etwas Natriumpermanganat zu der Schmelze, das schnell zu Manganat reduziert wird. Es handelt sich wahrscheinlich um das Gleichgewicht zwischen dem Manganat und dem Manganit:

$$2\, Na_2MnO_3 + O_2 \rightleftarrows 2\, Na_2MnO_4$$

wobei der atmosphärische Sauerstoff als Oxydationsmittel fungiert. Die Eisenelektrode ist also eine Sauerstoffelektrode und man kann in der Tat die mit ihrer Oxydschicht versehene Eisenelektrode ohne wesentliche Änderung der elektromotorischen Kraft des Elementes durch eine Platinelektrode ersetzen.

Die Kohlenelektrode hingegen ist eine Wasserstoffelektrode, denn Kohle liefert bei der Einwirkung von geschmolzenem Ätznatron stets unter Wasserstoffentwicklung Soda. Das Kohlenoxyd, das in der Schmelze vorhandene Natriumformiat oder Natriumoxalat sind elektromotorisch vollkommen unwirksam: das Potential an der Kohle wird durch den daselbst entwickelten Wasserstoff bedingt. Das Kohlenelement ist mithin eine Oxydations-Reduktionskette, in welcher das Natriummanganat als Oxydationsmittel, der Wasserstoff hingegen als Reduktionsmittel fungiert.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **43**, 203 (1903).
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie **10**, 697 (1904).

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes beträgt nach Haber und ·uner bei verschiedenen Temperaturen:

t° C	E
312	1·24 Volt
336	1·21
360	1·20
388	1·17
412	1·15
472	1·07
532	1·03

Der Anschluß an die gewöhnliche Knallgaskette ist wegen der enormen Tem-·eraturdifferenz einerseits, der Verschiedenheit des Elektrodenmateriales andererseits ·chwer zu gewinnen.

·otentialdifferenz zwischen einer gemischten Elektrode und einer gemischten Lösung.

Die etwas verwickelten Verhältnisse, die das Problem der Potentialsprünge ·wischen gemischten Elektroden und gemischten Elektrolyten aufrührt, lassen sich ·m besten, wie Reinders[1]) gezeigt hat, mit Hilfe der Phasenregel von Gibbs über-·hen. Kraft dieser thermodynamisch streng beweisbaren Regel[2]) kann ein System ·on „n" unabhängigen Bestandteilen höchstens in (n + 2) koexistierenden Phasen ·estehen.

Wenden wir diese Regel auf die Mischung zweier Metalle M_1 und M_2 an, die ·ch in Berührung mit den beiden Elektrolyten M_1A und M_2A befinden sollen, und ·war soll der Elektrolyt unter allen Umständen eine homogene Phase bilden. Wir ·aben dann in erster Linie den Fall näher zu betrachten, daß die Metalle keinerlei ·inwirkung auf einander ausüben, so daß dieselben keine homogene feste oder ·üssige Lösung bilden. Sind die beiden Elektrolyte geschmolzen, so besteht das ·ystem aus drei unabhängigen Bestandteilen: den beiden Metallen M_1 und M_2 sowie ·em in den beiden Elektrolyten enthaltenen Anion A. Diese drei unabhängigen ·estandteile können in höchstens fünf Phasen koexistieren; entzieht man daher dem ·ystem zwei Freiheitsgrade dadurch, daß man die Werte des Druckes und der ·emperatur vorschreibt, so ist das System nonvariant, da stets drei Phasen vor-·anden sind.

Sind die beiden Elektrolyte hingegen aufgelöst, so tritt das Lösungsmittel als ·erter unabhängiger Bestandteil in das System ein. Diese vier unabhängigen Bestand-·ile können in sechs Phasen koexistieren; es wird also bei vorgeschriebenen Werten ·s Druckes und der Temperatur je nach der Quantität des Lösungsmittels ver-·hiedene Lösungen der beiden Elektrolyte geben, die mit den beiden Metallen im ·leichgewicht stehen.

Der Potentialsprung des reinen Metalles M_1 gegen eine Lösung des Elektrolyten ·A, in der die Konzentration der Metallionen gleich C_1 ist, beträgt nach unseren ·üheren Betrachtungen:

$$\pi_1 = [-\delta U_1 + T(\sigma_1 - s_1)]\,\delta n_1 - \frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg C_1$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 42, 225 (1902).
[2]) Vgl. Planck, Thermodynamik, p. 163 ff.

wenn μ_1 die Wertigkeit des Metalles M_1 bezeichnet. Führen wir wieder für die der Potentialdifferenz 0 entsprechende Konzentration der Metallionen die Bezeichnung C_0^I ein, so wird:

$$\pi_1 = \frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg \frac{C_0^I}{C_1}$$

C_0^I entspricht, wie schon früher hervorgehoben wurde, der Nernstschen Lösungstension, und zwar ist

$$\frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg C_0^I = -[\partial U_1 - T(\sigma_1 - s_1)] \partial n_1$$

Ebenso erhalten wir für den Potentialsprung zwischen dem reinen Metall M_2 und einer Lösung des Elektrolyten M_2A, in der die Kationen die Konzentration C_2 haben, die Formel:

$$\pi_2 = \frac{RT}{\mu_2 \varepsilon} \lg \frac{C_0^{II}}{C_2}$$

wo

$$\frac{RT}{\mu_2 \varepsilon} \lg C_0^{II} = -[\partial U_2 - T(\sigma_2 - s_2)] \partial n_2$$

ist. Denken wir uns nun in dem ersten Element die Kationen M_1 langsam durch die Kationen M_2 ersetzt, wobei aber die Bedingung erfüllt sein soll, daß die Summe $C_1 + C_2$ der Konzentrationen der Kationen konstant bleiben muß, so sinkt offenbar C_1 und dem entsprechend muß π_1 steigen. Dasselbe geschieht offenbar mit dem Element π_2, wenn man in demselben die Kationen M_2 langsam durch die Kationen M_1 verdrängt: die Potentialdifferenz π_2 wird steigen. Stellt man nun die Potentialdifferenzen π_1 und π_2 als Funktionen der Konzentrationen C_1 und C_2 durch Kurven dar, so werden sich diese beiden Kurven in einem Punkte schneiden, und zwar wird dieser Schnittpunkt die Konzentrationen der Kationen geben, die dem chemischen Gleichgewichte zwischen den beiden Metallen und den beiden Elektrolyten entsprechen. Dann muß:

$$\pi_1 = \pi_2$$

oder

$$\frac{1}{\mu_1} \lg \frac{C_0^I}{C_1} = \frac{1}{\mu_2} \lg \frac{C_0^{II}}{C_2}$$

oder

$$C_1^{\mu_1} : C_2^{\mu_2} = C_0^{I\,\mu_1} : C_0^{II\,\mu_2}$$

sein. Diese Gleichungen gehen für den Fall gleicher Wertigkeit der beiden Metalle über in die Gleichung:

$$C_1 : C_2 = C_0^I : C_0^{II}$$

d. h. die Kationenkonzentrationen in der gemischten Lösung, die mit beiden Metallen im chemischen Gleichgewicht steht, verhalten sich bei gleicher Wertigkeit der Metalle zueinander wie die Lösungstensionen der letzteren. Sind die Lösungstensionen der beiden Metalle sehr verschieden voneinander, so muß die Konzentration des durch sehr geringe Lösungstension charakterisierten edleren Metalles sehr gering sein, das unedlere Metall mit größerer Lösungstension ist daher für den Potentialsprung maßgebend.

Das entspricht vollkommen der Erfahrung. Für ein Gemenge von Kadmium und Wismut fand Herschkowitsch[1]) in normaler Kadmiumsulfatlösung dieselbe Potentialdifferenz wie für reines Kadmium:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 27, 123 (1898).

ılekulargehalt der gemischten Elektrode an Kadmium	Potentialdifferenz zwischen der gemischten und der reinen Elektrode Millivolt		
81·2	— 0·02	0·00	0·20
64·45	— 0·02	— 0·20	0·60
38·2	— 0·02	0·00	0·40
17·1	0·40	— 0·40	0·40
9·5	0·20	— 0·60	0·20
4·45	0·00	— 0·40	0·80
1·12	1·00	0·80	0·60

ılich verhalten sich Gemenge von Kadmium mit Blei oder Zinn.

Bilden die beiden Metalle eine homogene feste oder flüssige Lösung, so re- lisentieren dieselben nicht mehr zwei Phasen, sondern eine Phase, das System terliegt also selbst bei vorgeschriebenen Werten des Druckes und der Temperatur ıer Veränderlichkeit mehr, das Gleichgewicht wird je nach der Zusammensetzung r metallischen Phase ein anderes sein. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist eder:

$$\frac{1}{\mu_1} \lg \frac{C'^{I}_{0}}{C_1} = \frac{1}{\mu_2} \lg \frac{C'^{II}_{0}}{C_2},$$

ı in dieser Gleichung auftretenden Lösungstensionen C'^{I}_{0}, beziehlich C'^{II}_{0} sind er mit denen der reinen Metalle C^{I}_{0}, beziehlich C^{II}_{0} nicht identisch. In der me- lischen Phase mögen x Atome des edleren Metalles M_1 mit y Atomen des un- leren Metalles M_2 enthalten sein, so daß die Konzentrationen der beiden Metalle der metallischen Phase gegeben sind durch die Brüche

$$c_1 = \frac{x}{x+y} \text{ und } c_2 = \frac{y}{x+y}$$

Ist x sehr klein, so können wir auf die metallische Phase, die eine verdünnte ıte Auflösung des Metalles M_1 in dem Metalle M_2 repräsentiert, die Gesetze der rdünnten Auflösungen anwenden.

Die Änderung der freien Energie bei dem Übergange der der Elektrizitäts- ınge 1 entsprechenden Metallmenge aus der festen Lösung in die elektrolytische trägt dann für das edlere Metall:

$$\delta \mathfrak{f}_1 = -[\delta U'_1 - T(\sigma_1 - s'_1)]\, \delta n_1 + \frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg c_1 - \frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg C_1$$

Der in der eckigen Klammer enthaltene Ausdruck hängt nur von der Tem- ratur und dem Druck ab, ist hingegen von den Konzentrationen vollkommen unab- ıgig. Wir können demnach für die der Potentialdifferenz 0 entsprechende Kon- ıtration oder die Lösungstension des edleren Metalles setzen:

$$C'^{I}_{0} = k\, c_1$$

ı k, wie schon bemerkt, eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist, die ßerdem noch von der chemischen Natur der beiden in einander gelösten Metalle ıängt. Für das zweite in der festen Lösung vorherrschende Metall können wir ıe wesentlichen Fehler dieselbe Lösungstension ansetzen wie für das reine Metall. sere Gleichgewichtsbedingung nimmt dann die Gestalt an:

$$\frac{1}{\mu_1} \lg \frac{k c_1}{C_1} = \frac{1}{\mu_2} \lg \frac{C^{II}_{0}}{C_2}$$

oder für den Fall gleicher Wertigkeit der beiden Metalle:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{kc_1}{C_0^{II}}$$

Ist $\frac{k}{C_0^{II}}$ sehr klein, d. h. überwiegt die Lösungstension des unedleren Metalles, so wird auch bei relativ großen Werten von c_1, d. h. relativ großen Konzentrationen des edleren Metalles in der festen Phase, $\frac{C_1}{C_2}$ sehr klein sein, der Elektrolyt wird also dann nach hergestelltem Gleichgewicht überwiegend die Ionen des unedleren Metalles enthalten.

Ein Maximum oder ein Minimum der Potentialdifferenz zwischen der gemischten Elektrode und der gemischten Lösung wird nicht eintreten können, solange die beiden Metalle in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind. Ist jedoch die Mischbarkeit der beiden Metalle eine beschränkte, so tritt bei erreichter Sättigung eine neue Phase in dem festen System auf: das nicht gelöste Metall. Dann wird, da wir zwei feste und eine flüssige Phase haben, das Gleichgewicht von der Konzentration der Metalle in der festen Phase unabhängig. Die die Potentialdifferenz als Funktion der Konzentrationen darstellende Kurve hat dann eine Lücke. Die Endpunkte der Lücke entsprechen zwei verschieden zusammengesetzten festen Phasen, die miteinander und mit demselben Elektrolyten im Gleichgewicht stehen.

Diesen Fall hat Herschkowitsch[1]) für Zink und Zinn sowie für Zink und Wismuth, Jaeger[2]) für die Kadmiumamalgame beobachtet. Es ergab sich zunächst eine mit steigendem Kadmiumgehalt schnell steigende Potentialdifferenz zwischen dem Amalgam und einer Kadmiumsulfatlösung. Bei 25° C schied sich aber neben dem flüssigen Amalgam von 9·5% Kadmiumgehalt ein festes Amalgam von 23·5% Kadmiumgehalt ab. Alle Amalgame also, deren Kadmiumgehalt zwischen 9·5% und 23·5% liegt, stellen Mischungen dieser beiden Phasen dar und dieselben müssen daher nach der Phasenregel eine konstante Potentialdifferenz gegen Lösungen von Kadmiumsulfat zeigen. Das ist auch in der Tat der Fall.

Bilden endlich die beiden Metalle eine Verbindung nach festen Verhältnissen miteinander, so haben wir, wenn die Elektrode aus der reinen Verbindung besteht, nur eine feste, also im ganzen nur zwei Phasen. Also selbst wenn kein Lösungsmittel vorhanden ist, wenn also die beiden Elektrolyte geschmolzen sind, wird das System dann bei vorgeschriebenen Werten des Druckes und der Temperatur monovariant sein. Es gibt mithin eine Reihe von Lösungen der beiden Elektrolyte M_1A und M_2A mit wechselnden Konzentrationen der beiden letzteren, die mit der Verbindung der beiden Metalle im Gleichgewicht stehen werden. Soll die Lösung der beiden Elektrolyte auch noch mit einer zweiten metallischen Phase, etwa dem reinen Metall M_1 oder M_2, das der Verbindung der beiden Metalle beigemengt ist, oder einer zweiten Verbindung der beiden Metalle, oder einer festen oder flüssigen Lösung der beiden Metalle ineinander im Gleichgewicht stehen, so gibt es für die beiden Kationen nur eine flüssige Phase von bestimmter Konzentration, die dem Gleichgewicht entspricht.

Nimmt man zunächst für den Fall, daß die Elektrode aus der reinen Verbindung besteht, an, dieselbe entsende Ionen von derselben Zusammensetzung wie die Metallverbindung, aus der sie besteht, und schreibt diesen Ionen eine bestimmte

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Wiedemann, Annalen 65, 106 (1898).

Wertigkeit sowie eine bestimmte Lösungstension zu, so wird die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten gegeben sein durch die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{\mu_{12}\varepsilon} \lg \frac{C_0^{I,\,II}}{C_{12}}$$

Diese Ionen von der Konzentration C_{12} werden nun in der Lösung zum größten Teile in die Kationen C_1 und C_2 zerfallen sein. Hat die die Elektrode bildende Verbindung der beiden Metalle die stöchiometrische Formel:

$$C_{1a}\, C_{2b}$$

so muß nach hergestelltem Gleichgewicht in dem Elektrolyten die Bedingung erfüllt sein:

$$C_1^a\, C_2^b = k\, C_{12}$$

Die Existenz der zusammengesetzten Kationen ist natürlich eine mathematische Fiktion. Dieselbe ist aber zulässig. Denn da das ganze System dem Gleichgewicht stets unendlich nahe sein muß, so bedingt der Übergang der zusammengesetzten Kationen von der Konzentration C_{12} in die einfachen Kationen von den Konzentrationen C_1, beziehlich C_2 keine Änderung der freien Energie, kommt also für die Berechnung der Potentialdifferenz nicht in Betracht. Setzen wir wieder fest, daß die Summe der Konzentrationen der beiden Kationen konstant bleiben soll, daß also

$$d\,C_1 = -\,d\,C_2$$

ist, so überzeugt man sich leicht durch Differentiation der Gleichgewichtsbedingung, daß C_{12} ein Maximum hat, wenn:

$$a\,C_2 = b\,C_1$$

oder:

$$C_1 : C_2 = a : b$$

ist, wenn also die Konzentrationen der Kationen in der elektrolytischen Lösung in demselben Verhältnis zu einander stehen wie die Anzahl der Atome in der Metallverbindung, aus welcher die Elektrode besteht. Einem Maximum der Konzentration C_{12} entspricht aber ein Minimum der Potentialdifferenz π, der obigen Zusammensetzung der elektrolytischen Lösung entspricht also ein Minimum der Potentialdifferenz.

Es sei die fragliche Verbindung der beiden Metalle existenzfähig in Berührung mit einem Elektrolyten solcher Konzentration, daß die Bedingung für das Minimum der Potentialdifferenz erfüllt ist, und neben der reinen Verbindung der beiden Metalle mögen in der Elektrode nur noch die beiden reinen Metalle M_1 und M_2 vorkommen. Stellen wir dann die Potentialdifferenz als Funktion der Ionenkonzentrationen in dem Elektrolyten dar, indem wir von dem reinen Metall M_1 in Berührung mit dem reinen Elektrolyten M_1A aufsteigen bis zu dem reinen Metall M_2 in Berührung mit dem reinen Elektrolyten M_2A, so erhalten wir zunächst eine mit absteigenden Werten von C_1 ansteigende Potentialdifferenz, bis in der Elektrode genügende Mengen von M_2 vorhanden sind, um die feste Verbindung der beiden Metalle zu bilden. Dann haben wir, solange neben der festen Verbindung noch überschüssiges Metall M_1 vorhanden ist, ein nonvariantes Gleichgewicht, da die Elektrode zwei Phasen repräsentiert. So wie aber die Gesamtheit von M_1 in die Verbindung übergeführt ist, sowie also die Elektrode nur eine Phase repräsentiert, wird das Gleichgewicht nonvariant. Die Potentialdifferenz sinkt dann bis zu dem durch die obige Bedingung gegebenen Minimum und steigt dann, bis neben der Verbindung überschüssiges Metall M_2 in der Elektrode vorhanden ist. Dann wird das Gleichgewicht wieder monovariant. Verschwindet endlich bei weiterem Zusatz des Metalles M_2 die Verbindung der beiden Metalle aus der Elektrode, so erhalten wir eine mit steigender Konzentration

der Kationen M_2 sinkende Potentialdifferenz, bis der Wert der Potentialdifferenz des Metalles M_2 gegen den reinen Elektrolyten M_2A erreicht ist.

Ist die Verbindung der beiden Metalle nicht existenzfähig in Berührung mit einer elektrolytischen Lösung, in welcher die Konzentrationen der Ionen dasselbe Verhältnis zu einander haben wie die Atome der Metalle in der festen Phase, so werden die letzteren und die elektrolytische Lösung nur innerhalb eines geringen Konzentrationsbereiches mit einander im Gleichgewicht stehen. Enthält die Elektrode mehr von dem Metalle M_1, als der Verbindung entspricht, so haben wir ein dreiphasiges, also nonvariantes System, der Potentialsprung zwischen der gemischten Elektrode und der gemischten Lösung ist dann also konstant. Steigt die Menge des Metalles M_1 in der Elektrode, so werden homogene Lösungen der beiden Metalle in der Elektrode entstehen und der Potentialsprung zwischen der gemischten Elektrode und der gemischten Lösung wird langsam zu dem Werte des Potentialsprunges

$$M_1 \mid M_1A$$

herabsinken. Genau dasselbe wird ein kontinuierlich wachsender Überschuß des Metalles M_2 in der Elektrode zur Folge haben. So lange die Verbindung der beiden Metalle neben dem überschüssigen Metall M_2 vorhanden ist, wird das Gleichgewicht nonvariant sein, bis die Verbindung der beiden Metalle in der Elektrode verschwindet: dann wird die Potentialdifferenz variieren, bis sie den Wert:

$$M_2 \mid M_2A$$

erreicht hat.

Den soeben skizzierten Verhältnissen entsprechen in der Tat einige Messungsreihen von Herschkowitsch. Er fand z. B. bei der Gegenüberstellung von Zinkelektroden in Zinksulfatlösung und gemischten Elektroden aus Zink und Kupfer die folgenden in Millivolt gemessenen Potentialdifferenzen:

Molekularprozentgehalt der gemischten Elektrode an Zink	Potentialdifferenz (Millivolt)			
89·7	5·4	5·6	4·5	4·7
83·6	5·2	5·0	4·8	5·5
76·5	5·3	5·2	5·6	—
69·01	5·7	5·3	5·3	5·2

Die Konstanz der Potentialdifferenz erweist, daß die Elektroden zwei Phasen repräsentierten. Erhöht man nun den Kupfergehalt der Elektrode, so verschwindet das Zink, da es zur Bildung der Legierung verbraucht wird, wir haben dann, nachdem das System durch ein Stadium der Variabilität hindurchgegangen ist, eine neue konstante Potentialdifferenz zu erwarten, da die Elektrode eine Auflösung der Legierung in überschüssigem Kupfer repräsentiert. Das ist auch der Fall:

Molekularprozentgehalt der gemischten Elektrode an Zink	Potentialdifferenz (Millivolt)		
66·03	728·0	668·0	612·0
60·3	728·0	726·0	766·0
54·3	784·0	800·0	792·0

Ähnliches fand Herschkowitsch für Zink und Silber, Zink und Antimon, Silber und Zinn.

Nach den mitgeteilten Messungsergebnissen würde die Verbindung von Zink und Kupfer der Formel

$$CuZn_2$$

tsprechen. Für das Atomverhältnis der übrigen genannten Metalle in ihren Verıdungen fand er:

$$AgZn_4;\ ZnSb_2;\ SnAg_4$$

Shepherd[1]) hat die Potentialdifferenzen von Blei-Wismutelektroden gegen ıe reine Bleielektrode in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Bleichloridung gemessen. Die gefundenen Potentialdifferenzen waren:

Prozentgehalt der Elektrode an Wismut	Potentialdifferenz (Millivolt)
2	1·12
5	1·35
10	2·57
30	2·50
50	2·50
70	2·61
80	2·57
90	2·57
95	3·50
98	4·50
100	323·10

Von 0 % Wismut bis 10 % Wismut repräsentiert die Elektrode offenbar nur ıe feste Phase: daher die mit der Zusammensetzung der Elektrode veränderliche ktromotorische Kraft. Daß aber von 10 % Wismut bis 90 % Wismut in der ektrode zwei Phasen anzunehmen sind, beweist die Konstanz der Potentialdifferenz. e beiden Phasen, die in der Elektrode nebeneinander bestehen, sind wahrscheinherweise die beiden Legierungen:

$$10\,\%\ Pb + 90\,\%\ Bi$$
$$90\,\%\ Pb + 10\,\%\ Bi$$

Bei weiterer Steigerung des Wismutgehaltes der Elektrode repräsentiert diebe wieder nur eine Phase: offenbar eine homogene Auflösung der wismutreichen gierung in Wismut. Daher die mit der Zusammensetzung der Elektrode veränderhe Potentialdifferenz.

Ähnliche Beobachtungen hat Sack[2]) mit Natriden des Blei und Natriumıalgamen gemacht.

Die vorstehenden Betrachtungen haben eine gewisse praktische Bedeutung, enn es ist klar, daß sich bei unendlich kleiner Stromintensität aus der gemischten ösung zweier Elektrolyte diejenige Metallmischung ausscheiden wird, mit welcher er jeweilige Elektrolyt im Gleichgewicht steht, und zwar ist für die Abscheidung ie dem Gleichgewicht entsprechende Potentialdifferenz nötig. Nehmen wir der Einchheit wegen an, es handle sich um einen geschmolzenen Elektrolyten, so daß wir so ein System mit drei unabhängigen Bestandteilen zu betrachten haben. Bilden e Metalle keinerlei Lösung oder Verbindung miteinander, so scheidet sich zunächst s Metall ab, das die geringere Lösungstension hat, zu dessen Abscheidung also r geringste Arbeitsaufwand nötig ist. Es ändert sich mit der Abscheidung des etalles die Zusammensetzung des Elektrolyten und mit der letzteren auch der Potialsprung. Hat die Klemmenspannung den Wert erreicht, der dem Schnittpunkt r beiden Kurven entspricht:

---

[1]) Journ. of physic. Chem. 7, 15 (1903).
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 34, 286 (1903).

$$\pi_1 = \frac{RT}{\mu_1 \varepsilon} \lg \frac{C_o^I}{C_1} \text{ und } \pi_2 = \frac{RT}{\mu_2 \varepsilon} \lg \frac{C_o^{II}}{C_2}$$

so scheiden sich die beiden Metalle aus, und zwar in demselben Verhältnis, in welchem ihre Kationen in dem Elektrolyten enthalten sind, denn sonst würde das Gleichgewicht gestört werden und sich sekundär durch Auflösung des im Überschuß vorhandenen Metalles wieder herstellen. Liegt der Schnittpunkt der beiden Kurven für π_1 und π_2 stark nach der Seite des einen Metalles, sind also die Lösungstensionen der beiden Metalle sehr verschieden, so können dieselben durch Elektrolyse voneinander getrennt werden, denn das Metall von geringerer Lösungstension wird dann schon nahezu vollständig abgeschieden sein, ehe die Abscheidung des anderen Metalles beginnt. Sind hingegen die Lösungstensionen der beiden Metalle nicht stark verschieden, so ist eine Trennung derselben durch Elektrolyse ausgeschlossen.

Sind die beiden Metalle in jedem Verhältnis ineinander löslich, so wird eine mit der Zusammensetzung des Elektrolyten variierende Metallösung abgeschieden werden. Ist die Löslichkeit der beiden Metalle ineinander jedoch eine beschränkte, so wird die Metallabscheidung wie in dem soeben betrachteten Falle verlaufen, bis die neue metallische Phase in der Elektrode auftritt. Dann scheiden sich bei konstanter Potentialdifferenz die beiden metallischen Phasen nebeneinander ab, bis der Elektrolyt verbraucht ist.

Jedenfalls müssen, wie Nernst[1]) mit vollem Nachdruck hervorgehoben hat, die abgeschiedenen Metallphasen sich stets im Gleichgewicht mit dem jeweilig vorhandenen Elektrolyten befinden. Ist das Gleichgewicht gestört, so wird sich das Metall solange in dem Elektrolyten auflösen, bis sich eine genügend starke Deckschicht auf der Elektrode gebildet hat, die mit dem Elektrolyt im Gleichgewicht steht. Bedingend für die Zusammensetzung der Metallphase ist also in erster Linie die Veränderlichkeit der Potentialdifferenz mit der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Elektrode.

Elektrometrische Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Man kann, wie Kümmell[2]) gezeigt hat, die Formeln von Nernst mit Vorteil benützen, um die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in sehr verdünnten Lösungen zu ermitteln, wo deren direkter Bestimmung durch chemische Analysen kaum überwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen würden.

Denken wir uns eine Konzentrationskette nach dem Schema:

$$Zn \mid 0{\cdot}01 \text{ normal } ZnCl_2 \parallel 0{\cdot}1 \text{ normal } ZnCl_2 \mid Zn$$

so ist deren elektromotorische Kraft gegeben durch die Formel:

$$e_1 = \frac{RT}{2\varepsilon} \frac{2v}{u+v} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Es sei andererseits eine Kette zusammengestellt nach dem Schema:

$$Hg, Hg_2Cl_2\ 0{\cdot}01 \text{ normal } ZnCl_2 \parallel 0{\cdot}1 \text{ normal } ZnCl_2\ Hg_2Cl_2, Hg$$

so beträgt die elektromotorische Kraft derselben:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 22, 539 (1897).
[2]) Wiedemann, Annalen 64, 655 (1898).

$$e_2 = -\frac{RT}{2\varepsilon}\frac{2u}{u+v}\lg\frac{C_1}{C_2}$$

Nun ist aber:

$$\frac{u}{u+v} = 1 - w; \quad \frac{v}{u+v} = w$$

›nn w die Überführungszahl des Anion bezeichnet, wir erhalten demnach,

$$\frac{e_1}{e_2} = -\frac{w}{1-w} \text{ oder } w = \frac{\frac{e_1}{e_2}}{\frac{e_1}{e_2} - 1}$$

Kümmell hat auf diese Weise die Überführungszahl des Chlor in sehr ver-nnten Lösungen von Zinkchlorid und Kadmiumchlorid bestimmt. Die Resultate iner Messungen waren:

Zinkchlorid			Kadmiumchlorid		
$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{e_1}{e_2}$	w	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{e_1}{e_2}$	w
$\frac{0 \cdot 1}{0 \cdot 01}$	0·71	0·585	$\frac{0 \cdot 1}{0 \cdot 01}$	0·74	0·575
$\frac{0 \cdot 05}{0 \cdot 005}$	0·70	0·588	$\frac{0 \cdot 05}{0 \cdot 005}$	0·76	0·568
$\frac{0 \cdot 02}{0 \cdot 002}$	0·72	0·583	$\frac{0 \cdot 02}{0 \cdot 002}$	0·78	0·562
$\frac{0 \cdot 01}{0 \cdot 001}$	0·72	0·583	$\frac{0 \cdot 01}{0 \cdot 001}$	0·72	0·583

Die so erhaltenen Werte stimmen mit den auf analytischem Wege direkt er-ttelten sehr angenähert überein. Es ergab sich:

Zinkchlorid

Konzentration der Lösung	w_{Cl}
0·01026	0·612
0·01024	0·596
0·00518	0·621
0·00264	0·583
Mittel	0·603

Kadmiumchlorid

Konzentration der Lösung	w_{Cl}
0·0108	0·565
0·00556	0·581
0·00282	0·586
Mittel	0·576

Die elektrometrisch ermittelten Überführungszahlen stehen auch mit dem ›setz von Kohlrausch in guter Übereinstimmung. Denn setzen wir:

$$\lambda\infty = u + v, \; w = \frac{v}{u+v} \text{ also } \lambda\infty = \frac{v}{w}$$

d führen wir für v den auf unendliche Verdünnung bezüglichen Wert:

$$v = 65{\cdot}9$$

ein, so berechnet sich für das Zinkchlorid

$$\lambda\infty = 109{\cdot}3$$

während Kohlrausch 113·4 gefunden hat; und für das Kadmiumchlorid finden wir

$$\lambda\infty = 114{\cdot}4$$

während Wershoven dasselbe zu 118·2 ermittelt hat.

Auf einem etwas abweichenden Wege hat Macintosh[1]) die Überführungszahl des Anion in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Hilfe des Elektrometer ermittelt. Es wurde zunächst die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette von dem Typus:

$$Pt_H\, c_1\, HCl \mid c_2\, HCl\, Pt_H$$

ermittelt. Dieselbe beträgt, wie wir schon gesehen haben:

$$E_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{2v}{u+v} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

Nun wurde zwischen die beiden verschieden konzentrierten Säurelösungen eine mit Kalomel depolarisierte Quecksilberelektrode eingeschaltet, so daß eine Kette von dem Typus:

$$Pt_H\, c_1\, HCl \parallel Hg_2\, Cl_2,\, Hg,\, Hg_2\, Cl_2 \mid c_2\, HCl\, Pt_H$$

entstand. Die elektromotorische Kraft dieser Kette läßt sich unmittelbar angeben. Dieselbe beträgt unter Beibehaltung unserer früheren Bezeichnungsweise:

$$E_2 = A - \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_1 - B - \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_1 + B + \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_2 - A + \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_2$$

$$= 2\, \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{v}{u+v} = w_a$$

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet $\frac{c_1}{c_2}$ das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Säurelösungen, E_1 und E_2 die oben charakterisierten elektromotorischen Kräfte, w_a die berechnete Überführungszahl des Anion. Sämtliche Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C.

Chlorwasserstoffsäure.

$\frac{c_1}{c_2}$	E_1	E_2	w_a
1 : 10	0·0183 Volt	0·1174 Volt	0·156
1 : 100	0·0353	0·2253	0·155
1 : 1000	0·0544	0·3394	0·160
10 : 100	0·0170	0·1132	0·162
10 : 1000	0·0360	0·2295	0·157
100 : 1000	0·0216	0·1328	0·163
		Mittel	0·159

[1]) Journ. of physic. Chemistry 2, 273 (1898).

Bromwasserstoffsäure.

$\frac{c_1}{c_2}$	E_1	E_2	w_a
1 : 10	0·0196 Volt	0·1218 Volt	0·161
1 : 100	0·0364	0·2208	0·164
1 : 1000	0·0571	0·3644	0·157
10 : 100	0·0204	0·1281	0·159
10 : 1000	0·0417	0·2750	0·151
100 : 1000	0·0197	0·1266	0·156
		Mittel	0·158

Jodwasserstoffsäure.

$\frac{c_1}{c_2}$	E_1	E_2	w_a
1 : 10	0·0183 Volt	0·1029 Volt	0·178
1 : 100	0·0355	0·2246	0·158
1 : 1000	0·0573	0·3500	0·164
10 : 100	0·0178	0·1242	0·158
10 : 1000	0·0350	0·2314	0·143
100 : 1000	0·0184	0·1116	0·165
		Mittel	0·161

Hopfgartner[1]) hat die Überführungszahl des Chlor in verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoffsäure mit großer Sorgfalt ermittelt. Er fand:

Konzentration der Säure	w_a
0·1 norm.	0·167
0·2	0·164
0·5	0·167
0·8	0·157
0·9	0·159
Mittel	0·163

Seine Resultate stimmen demnach mit den auf elektrometrischem Wege ermittelten vortrefflich überein.

Molekulargewicht der Metalle.

Eine interessante Anwendung der oben auseinandergesetzten Theorien hat G. Meyer[2]) gemacht, um das Molekulargewicht der in Quecksilber gelösten Metalle zu bestimmen.

Denken wir uns ein Element nach dem Schema aufgebaut:

Konzentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles	Verdünntes Amalgam

so wird sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen ausbilden, deren Wert wir ohne weitere Schwierigkeit berechnen können. Bezeichnen wir die Konzentration des Metalles in dem ersten Amalgam mit C_1, die Konzentration der Kationen in der Lösung mit c_k, so ist die Potentialdifferenz zwischen dem ersten Amalgam und der Lösung gemäß den bei Gelegenheit der Gasketten durchgeführten Betrachtungen gegeben durch den Ausdruck:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 115 (1898).
[2]) Ibid. 7, 477 (1891).

$$\pi_1 = A + RT \lg \frac{C_1}{c_k} \partial n$$

wenn ∂n wieder die Anzahl der durch die Einheit der Elektrizitätsmenge aus dem Amalgam in die Lösung übergeführten Metallmolekeln bezeichnet.

Beträgt die Konzentration des Metalles in dem zweiten Amalgam C_2, so ist die Potentialdifferenz zwischen diesem und der Lösung:

$$\pi_2 = A + RT \lg \frac{C_2}{c_k} \partial n$$

da ja A von der Konzentration unabhängig ist und nur von der Temperatur und dem Druck abhängt.

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen wird also betragen:

$$\pi_1 - \pi_2 = RT \lg \frac{C_1}{C_2} \partial n$$

Bezeichnen wir das in Grammen ausgedrückte elektrochemische Äquivalent des Metalles, d. h. die von der Einheit der Elektrizitätsmenge an der Anode während der Zeiteinheit aufgelösten Gramme mit q, das Molekulargewicht des Metalles mit M, so ist

$$\partial n = \frac{q}{M}$$

und für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen ergibt sich:

$$E = \frac{RTq}{M} \lg \frac{C_1}{C_2} \text{ abs. E.}$$

Setzen wir $R = 831{\cdot}5 \times 10^5$ ein und verwandeln wir die natürlichen Logarithmen in gemeine, d. h. dividieren wir den obigen Ausdruck durch 0·4343, so erhalten wir:

$$E = \frac{1{\cdot}90\,Tq}{M} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \times 10^8 \text{ abs. E.}$$

$$= \frac{1{\cdot}90\,Tq}{M} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

also:

$$M = \frac{1{\cdot}90\,Tq}{E} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

G. Meyer hat die Werte von E für eine Reihe von Amalgamen gemessen und daraus folgende Molekulargewichte für die in Quecksilber gelösten Metalle berechnet:

	Gefundenes Molekulargewicht	Atomgewicht
Zink	64·2	
	62·8	
Mittel	63·5	64·9
Kadmium	100·2	
	111·4	
Mittel	105·8	112
Blei	204·2	206·4
Zinn	124·7	117·5
Kupfer	63·5	63·5

Die Übereinstimmung zwischen den Molekulargewichten und den Atomgewichten beweist, daß die untersuchten Metalle in ihren Amalgamen sämtlich einatomig sind.

Zu demselben Resultate wurden Th. W. Richards und Lewis[1]) durch ihre Messungen geführt. Sie ermittelten die Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Kadmiumamalgamen und Zinkamalgamen, die mit der Lösung eines Kadmium- beziehlich eines Zinksalzes in Berührung waren und verglichen die direkt gefundenen Potentialdifferenzen mit den nach der obigen Formel berechneten, wobei M gleich dem Atomgewicht der beiden Metalle gesetzt wurde. Die Resultate dieser Messungen waren:

Kadmiumamalgame

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	t°C	E gefunden	E berechnet
$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{81}$	3	30	0·0147	0·0143
$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{27}$	3	30	0·0147	0·0143
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	3	30	0·0146	0·0143
			0	0·0132	0·0129
1	$\frac{1}{3}$	3	30	0·0146	0·0143
			0	0·0131	0·0129
3	1	3	30	0·0147	0·0143

Zinkamalgame.

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	t°C	E gefunden	E berechnet
1	$\frac{1}{9}$	9	30	0·0289	0·0286
			0	0·0261	0·0258
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{27}$	9	30	0·0292	0·0286
			0	0·0263	0·0258
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	3	30	0·0143	0·0143
			0	0·0128	0·0129
$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{27}$	3	30	0·0152	0·0143
			0	0·0137	0·0129

Gemäß der theoretischen Formel müßte die chemische Natur des Anion sowohl als die Konzentration des Elektrolyten in der zwischen den beiden Amalgamen befindlichen Lösung für die Potentialdifferenz ganz ohne Belang sein. Auch diese Folgerung der Theorie haben Richards und Lewis bei ihren Messungen bestätigt gefunden:

Elektrolyt	c_1	c_2	t	E
$\frac{1}{1}$ norm. $CdSO_4$ . . .	1	$\frac{1}{9}$	30	0·0293
$\frac{1}{10}$ „ $CdSO_4$ . . .	1	$\frac{1}{9}$	30	0·0292
$\frac{1}{1}$ „ CdJ_2	1	$\frac{1}{9}$	30	0·0292

In noch weiterem Umfange haben die Messungen von Cady[2]) diese Forderung der Theorie bestätigt, insofern derselbe fand, daß die Konzentration und die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten sowie die Zusammensetzung des Lösungsmittels ohne allen Belang für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen ist.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Konzentration der elektrolytischen Lösung durch die Anzahl der Gramme gegeben, die in 1000 cm^3 des Lösungsmittels aufgelöst sind, die Konzentration der beiden Amalgame durch die Anzahl der Gramme des Metalles, die in 100 *gr* des Amalgames enthalten sind.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **28**, 1 (1898).
[2]) Journ. of physic. Chemistry **2**, 551 (1899).

Metall	Lösungsmittel	Konzentration der Lösung	Konzentration der Amalgame c_1	c_2	t° C	E
Zink	Wasser	100	1·138	0·0977	17	0·0290
„	„	10	1·138	0·0977	17	0·0290
„	Alkohol	10	1·138	0·0977	17	0·0290
„	„	120	1·138	0·0977	17	0·0290
„	Pyridin	ca. 50	1·138	0·0977	18	0·0291
Calcium	CaJ_2 in Pyridin . .	gesättigt	0·11	0·0546	20	0·0188
„	$CaCl_2$ in Alkohol .	„	0·11	0·0546	20	0·0191

Die mit den Zinkamalgamen in Berührung befindlichen Lösungen enthielten Zinkchlorid.

Es blieb bei diesen Messungen noch eine auffallende Erscheinung zu erklären. Für die Amalgame der Alkalimetalle sowohl als des Calcium stimmten die nach der Formel berechneten Potentialdifferenzen durchaus nicht mit den tatsächlich gefundenen überein. Schon Ramsay[1]) hatte bei seinen Messungen über die Dampfspannung der Metallamalgame für amalgamiertes Natrium ein Molekulargewicht gefunden, das etwa der Hälfte des Atomgewichtes entsprach, und angenähert derselbe Wert berechnete sich aus den von Cady gefundenen Potentialdifferenzen, wobei er als Elektrolyt in Pyridin gelöstes Natriumjodid benützte, um eine störende Einwirkung des angewendeten Lösungsmittels auf das Alkaliamalgam zu vermeiden.

Die Abweichung erklärt sich, wie Cady fand, dadurch, daß eine der Voraussetzungen der theoretischen Formel nicht erfüllt ist: die Natriumamalgame haben eine ziemlich bedeutende Verdünnungswärme, während die Formel nur für Lösungen anwendbar ist, deren Verdünnungswärme gleich Null ist. Man kann daher weder aus der Potentialdifferenz zwischen verschieden verdünnten Amalgamen, noch aus der Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers einen Schluß auf das Molekulargewicht des amalgamierten Natrium ziehen.

Ermittlung der Wertigkeit der Merkuroionen.

Die theoretisch interessante Frage nach der Wertigkeit der Merkuroionen läßt sich durch rein chemische Versuche nicht eindeutig beantworten und auch die Versuche, die Dampfdichten einiger Merkuroverbindungen zu ermitteln, haben zu keinem einwandfreien Resultat geführt, da eine Zersetzung dieser Verbindungen bei den hohen Verdampfungstemperaturen nicht ausgeschlossen ist. Die Frage ließ sich hingegen, wie Ogg[2]) gezeigt hat, durch elektrometrische Messungen in vollkommen unzweideutiger Weise entscheiden.

Die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und der Auflösung eines Merkurosalzes beträgt nach der Formel von Nernst:

$$\pi = A - \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C_k$$

wenn μ die Wertigkeit des Quecksilbers in der gelösten Merkuroverbindung, C_k die Konzentration der Merkuroionen in der die Quecksilberelektrode bespülenden Lösung bezeichnet. Formiert man nun ein Konzentrationselement nach dem Schema:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 3, 359 (1889).
[2]) Ibid. 27, 285 (1898).

$$\mathrm{Hg} \left| \begin{matrix} \frac{1}{2}\ Hg_2(NO_3)_2 \\ \frac{1}{10}\ HNO_3 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \frac{1}{20}\ Hg_2(NO_3)_2 \\ \end{matrix} \left| \mathrm{Hg} \right.$$

ssen Lösungen also aus Merkuronitrat bestehen, das in 0·1 normaler Salpetersäure fgelöst ist, so ist gemäß der oben besprochenen Formel von Abegg und Bose die tentialdifferenz zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen unendlich ein, so daß man für die elektromotorische Kraft der obigen Konzentrationskette hält:

$$E = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C_k}{C'_k}$$

ler für 18° C und nach Einsetzung der Werte von R und ε sowie nach Verandlung der natürlichen Logarithmen in gemeine:

$$E = \frac{0{\cdot}058}{\mu} \lg_{10} \frac{C_k}{C'_k}$$

Ogg hat die elektromotorische Kraft einer Anzahl derartiger Konzentrationsemente gemessen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen geführt worden:

				E
Hg	$\frac{1}{50}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	$\frac{1}{100}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	Hg	0·0265 Volt 0·0267
Hg	$\frac{1}{20}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	$\frac{1}{200}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	Hg	0·0273 0·0275
Hg	$\frac{1}{200}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	$\frac{1}{2000}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	Hg	0·0289 0·0290
Hg	$\frac{1}{2000}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	$\frac{1}{20000}\ Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}\ HNO_3$	Hg	0·0305 0·0302

a für diese Ketten, in denen nebenbei bemerkt der Strom stets von der verünnteren zu der konzentrierteren Lösung floß, $\frac{C_k}{C'_k}$ gleich 10 ist, so muß der heorie gemäß

$$E = \frac{0{\cdot}058}{\mu}\ \mathrm{Volt}$$

ein, und der für E gefundene Wert (0·029 Volt) lehrt unzweideutig, daß

$$\mu = 2$$

st, daß dem Merkuronitrat mithin die Formel $Hg_2(NO_3)_2$ zukommt, und daß das on Hg-Hg in dieser Verbindung als zweiwertiges Metallion fungiert: ein für den hemiker äußerst wichtiges und interessantes Resultat.

Ogg hat dieses Resultat noch auf einem anderen Wege durch elektroetrische Messungen geprüft.

Für eine Kette von dem Typus:

$$\mathrm{Ag} \left| \begin{matrix} x\ AgNO_3 \\ \frac{1}{10}\ HNO_3 \end{matrix} \right| \frac{1}{10}\ \mathrm{n.}\ HNO_3 \left| \begin{matrix} x\ \frac{1}{2}\ Hg_2(NO_3)_2 \\ \frac{1}{10}\ HNO_3 \end{matrix} \right| \mathrm{Hg}$$

nn man wieder die Potentialdifferenz an den Kontaktflächen der verschiedenen üssigkeiten als unendlich klein vernachlässigen. Die elektromotorische Kraft ßte also betragen:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_0}{C_k} - \frac{RT}{2\varepsilon} \lg \frac{c_0}{c_k}$$

wenn wir, wie bei unseren früheren Betrachtungen mit C_0, beziehlich c_0 die Konzentration der Silber-, beziehlich der Merkuroionen bezeichnen, die der Potentialdifferenz Null an den bezüglichen Elektroden entsprechen. Für 18° C würde diese Formel übergehen in:

$$E = 0{\cdot}058 \left(\lg_{10} \frac{C_o}{\sqrt{c_o}} - \lg_{10} \frac{C_k}{\sqrt{c_k}}\right) \text{Volt}$$

Demnach müßte, immer die Zweiwertigkeit der Merkuroionen vorausgesetzt, eine Verminderung der Konzentrationen um eine Zehnerpotenz eine Vermehrung der elektromotorischen Kraft um:

$$0{\cdot}058 \lg \frac{10}{\sqrt{10}} = 0{\cdot}029 \text{ Volt}$$

zur Folge haben. Das trifft nach den Resultaten der Messungen von Ogg auch in der Tat zu:

					E gefunden	E berechnet
Ag	$\frac{1}{5}$ $AgNO_3$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{10}$ $Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	Hg	— 0·0057 Volt	
Ag	$\frac{1}{10}$ $AgNO_3$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{20}$ $Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	Hg	+ 0·0027	+ 0·0030 Volt
Ag	$\frac{1}{100}$ $AgNO_3$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{10}$ HNO_3	$\frac{1}{200}$ $Hg_2(NO_3)_2$, $\frac{1}{10}$ HNO_3	Hg	+ 0·0320	+ 0·0320

Die Theorie hat also auch hier eine vollständige Bestätigung unter der Voraussetzung der Zweiwertigkeit des Ion Hg — Hg gefunden.

Es ist Ogg endlich gelungen, diese Folgerung noch auf einem anderen, rein chemischen Wege zu verifizieren. Schüttelt man eine verdünnte Auflösung von Silbernitrat mit Quecksilber, so geht das letztere zum Teil als Merkuronitrat in die Lösung, während eine äquivalente Menge von Silber aus der Lösung austritt und in dem Quecksilber aufgelöst wird. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der metallischen und der elektrolytischen Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit ableiten.

Bezeichnen wir die Konzentrationen der beiden Metalle in der metallischen Phase mit c_1, beziehlich c_2, und die der Kationen in der elektrolytischen Lösung mit C_1, beziehlich C_2, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht gegeben durch die Formel:

$$R\,[\nu_1' \lg c_1 + \nu_2' \lg c_2 + \nu_1 \lg C_1 + \nu_2 \lg C_2] = \nu_1' \varphi_1' + \nu_2' \varphi_2' + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2$$

Gehen also ν_1' Ionen des ersten Metalles aus der metallischen Lösung in die elektrolytische Lösung über und scheidet sich die äquivalente Anzahl Ionen des zweiten Metalles aus der elektrolytischen Lösung ab, um in die metallische Phase überzugehen, so muß, da ja die einander äquivalenten Mengen der Ionen ihrer Wertigkeit verkehrt proportional sind, die Beziehung bestehen:

$$\frac{R}{\mu_1} \lg \frac{C_1}{c_1} - \frac{R}{\mu_2} \lg \frac{C_2}{c_2} = \frac{1}{\mu_1} (\varphi_1 - \varphi_1') - \frac{1}{\mu_2} (\varphi_2 - \varphi_2')$$

oder da die rechte Seite konstant ist, so lange die Temperatur, der Druck und die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht geändert werden, können wir der Gleichgewichtsbedingung die Form geben:

$$\frac{1}{\mu_1} \lg \frac{C_1}{c_1} - \frac{1}{\mu_2} \lg \frac{C_2}{c_2} = \lg k$$

er:

$$\sqrt[\mu_1]{\frac{C_1}{c_1}} \sqrt[\mu_2]{\frac{c_2}{C_2}} = k$$

Für das Silber ist zu setzen $\mu_1 = 1$; für das Quecksilber $\mu_2 = 2$ gemäß den iher erörterten elektrometrischen Messungen. Richten wir ferner den Versuch ein, daß das metallische Quecksilber in der metallischen Phase in großem Überhuß vorhanden ist, so daß man $c_2 = 1$ setzen kann, so geht die Gleichgewichtsdingung über in:

$$\frac{C_1}{c_1} \frac{1}{\sqrt{C_2}} = k$$

Diese Formel hat Ogg in der Tat bestätigt gefunden:

C_1	C_2	c_1	$\frac{C_1}{c_1} \frac{1}{\sqrt{C_2}}$
0·00391	0·1969	0·0062	1·42
0·00315	0·0995	0·0062	1·61
0·00191	0·0504	0·0067	1·27
0·00155	0·0261	0·0063	1·52

Die Theorie hat sich also nach jeder Richtung hin vortrefflich bewährt.

Elektrometrische Analyse.

Nach der Theorie von Nernst muß die Kombination:

$$Hg, \tfrac{1}{10} \text{ norm. } Hg_2 (NO_3)_2 \mid \tfrac{1}{10} \text{ norm. } Hg_2 (NO_3)_2, Hg$$

elektromotorische Kraft Null haben. Erniedrigt man die Konzentration des Merkurorates in einer der beiden Lösungen durch Ausfällen mit Kaliumchlorid, so muß die tentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden steigen und ihr Maximum erreichen, nn alles Merkuronitrat ausgefällt ist. Wenn man umgekehrt in der Kombination:

$$Hg, \tfrac{1}{10} \text{ norm. } Hg_2 (NO_3)_2 \mid KCl, Hg_2 Cl_2, Hg$$

r eine bestimmte elektromotorische Kraft zukommt, das Chlorkalium durch Merkurotrat ausfällt, so muß die elektromotorische Kraft dieser Kette allmählich bis zu ull sinken und wird diesen Wert erreichen, wenn die Kombination

$$Hg, \tfrac{1}{10} \text{ norm. } Hg_2 (NO_3)_2 \mid \tfrac{1}{10} \text{ norm. } Hg_2 (NO_3)_2, Hg$$

eder hergestellt ist. Es läßt sich also auf diese Weise mit dem Elektrometer als likator titrieren, eine Idee, deren experimentelle Durchführbarkeit von Behrend[1]) viesen worden ist. So ergab sich bei der Titration von $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumchloridung durch eine angenähert $\frac{1}{10}$ normale Merkuronitratlösung:

Cm^3 $Hg_2 (NO_3)_2$	π	Cm^3 $Hg_2 (NO_3)_2$	π
0·00	0·293	9·80	0·231
5·00	0·281	9·90	0·218
7·50	0·269	10·00	0·206
8·50	0·262	10·05	0·172
9·50	0·242	10·10	0·054

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **11**, 466 (1893).

Der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kaliumchlorides gibt sich also durch eine plötzliche Verminderung der Potentialdifferenz zu erkennen.

In derselben Weise lassen sich Halogenverbindungen durch eine Silberlösung und umgekehrt Silberlösungen durch die Lösung einer Halogenverbindung titrieren.

Elektrometrische Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeit sehr schwer löslicher Verbindungen läßt sich, wie Goodwin[1]) gezeigt hat, auf elektrometrischem Wege mit großer Genauigkeit ermitteln.

Die Kette

$$Ag, Ag\,NO_3 \mid Ag\,Cl \text{ in } K\,Cl, Ag$$

muß nach unseren früheren Auseinandersetzungen die elektromotorische Kraft haben:

$$E = 0{\cdot}0002\ T\ \lg_{10} \frac{C_k}{C'_k}\ \text{Volt}$$

wenn C_k die Konzentration der Silberionen in der Silbernitratlösung, C'_k die Konzentration derselben Ionen in der gesättigten Lösung von Silberchlorid in Kaliumchloridlösung bezeichnet. Bezeichnen wir die Löslichkeit des Silberchlorides in reinem Wasser mit ℓ, die Konzentration der Chlorionen in der Kaliumchloridlösung mit C_a, so ist nach der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung

$$C'_k = \frac{\ell^2}{C_a}$$

oder wenn wir die Kaliumchloridlösung von derselben Konzentration wählen wie die Silbernitratlösung:

$$C'_k = \frac{\ell^2}{C_k}$$

so daß wir für die elektromotorische Kraft unserer Kette erhalten:

$$E = 0{\cdot}0002\ T\ \lg \frac{C^2_k}{\ell^2}\ \text{Volt}$$

woraus das ℓ zu berechnen ist. Kohlrausch und Dolezalek[2]) haben die Löslichkeit der Silberhalogenverbindungen mit Hilfe des Leitvermögens ermittelt. Denn es muß nach dem Gesetze von F. Kohlrausch:

$$\lambda_{Ag\,Cl} = \varepsilon\,(u_{Ag} + v_{Cl})$$

sein, da die Silberhalogenverbindungen in den außerordentlich verdünnten Lösungen, die der Sättigung entsprechen, als vollkommen dissoziiert betrachtet werden können. Für u_{Ag} und v_{Cl} sind die aus dem Leitvermögen leicht löslicher Silber-, beziehlich Chlorverbindungen erfließenden Beweglichkeiten einzusetzen. Kennt man das molekulare Leitvermögen, so kann man umgekehrt aus dem spezifischen Leitvermögen einer Lösung von unbekannter Konzentration die letztere berechnen. Die nach den beiden auseinandergesetzten Methoden bestimmten Löslichkeiten sind:

Silberchlorid . .	$1{\cdot}25 \times 10^{-5}$	bei 25° C (Goodwin)
	$1{\cdot}44 \times 10^{-5}$	„ 25° C (Kohlrausch und Rose[3])
Silberbromid . .	$6{\cdot}66 \times 10^{-7}$	„ 25° C (Goodwin)
	$5{\cdot}7 \times 10^{-7}$	„ 21° C (Kohlrausch und Dolezalek)

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 641 (1894).
[2]) Berichte der Berliner Akademie **41**, 1018 (1901).
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **12**, 234 (1893).

Silberjodid . . . $0{\cdot}97 \times 10^{-8}$ „ 25^0 C (Goodwin)
$1{\cdot}50 \times 10^{-8}$ „ 21^0 C (Kohlrausch und Dolezalek)

Der Größenordnung nach stimmen die nach so verschiedenen Methoden ermittelten Löslichkeiten sehr gut untereinander überein. Die Angaben von Goodwin dürften die zuverlässigeren sein, da bei der Bestimmung des Leitvermögens der Lösungen so schwer löslicher Salze die geringsten, kaum vermeidlichen Verunreinigungen des Wassers sehr bedeutende Fehler veranlassen müssen.

Goodwin hat seine Resultate einer Kontrolle unterzogen. Das Element:

$$Ag,\ Ag\,Cl \text{ in } K\,Cl \parallel Ag\,Br \text{ in } K\,Br,\ Ag$$

hat die elektromotorische Kraft:

$$E = 0{\cdot}0002\ T\ lg_{10} \frac{C'_{Ag}}{C''_{Ag}} \text{ Volt}$$

Nun ist, wenn die beiden Lösungen der Kaliumsalze dieselbe Konzentration haben,

$$C'_k = \frac{\ell^2_{Ag\,Cl}}{C_k} \text{ und } C''_k = \frac{\ell^2_{Ag\,Br}}{C_k}$$

so daß wir erhalten:

$$E = 0{\cdot}0004\ T\ lg_{10} \frac{\ell_{Ag\,Cl}}{\ell_{Ag\,Br}} \text{ Volt}$$

Die elektromotorische Kraft ist also von der Konzentration der Kaliumhalogenverbindungen vollkommen unabhängig.

Es ergab sich in der Tat für eine aus Silberchlorid und Silberbromid kombinierte Kette:

C_k	E gefunden	E berechnet
0·1	0·149	0·151
0·05	0·148	0·151

und ebenso für ein aus Bromsilber und Jodsilber zusammengesetztes Element:

C_k	E gefunden	E berechnet
0·1	0·217	0·216
0·05	0·218	0·216

Ermittlung des Umwandlungspunktes auf elektrometrischem Wege.

Denken wir uns zwei Phasen ein und desselben Massensystemes miteinander in Berührung, z. B. ein und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Aggregationszuständen oder in zwei allotropen Modifikationen, oder aber eine Substanz und ihre Zersetzungsprodukte. Die Temperatur sei T, der Druck p. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen ist nach unseren früheren Auseinandersetzungen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} dn + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 = o$$

oder da offenbar

$$dn = - dn_1$$

sein muß,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} - \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\right) dn = o$$

Haben die beiden Phasen konstante Zusammensetzung, so ist

$$\Phi = n\varphi + n_1 \varphi_1$$

und zwar hängen die Größen φ und φ_1 wieder nur von der Temperatur und dem Druck ab, sind aber von den Konzentrationen vollkommen unabhängig. Unsere Gleichgewichtsbedingung erhält demnach die Form:

$$(\varphi - \varphi_1)\, dn = o$$

Für beliebige Werte des Druckes und der Temperatur läßt sich immer ein Wert

$$\varphi \gtrless \varphi_1$$

auffinden, so daß Gleichgewicht nur eintritt, wenn $dn = o$ ist, wenn also n und n_1 konstante Werte haben. Nur wenn

$$\varphi = \varphi_1$$

ist, besteht für jeden Wert von „n" stabiles Gleichgewicht. Die Gleichung

$$\varphi - \varphi_1 = o$$

gibt also eine neutrale Kurve, welche alle Werte des Druckes und der Temperatur umfaßt, bei denen sich ein von der Konzentration der beiden Phasen unabhängiges stabiles Gleichgewicht herstellt; oberhalb oder unterhalb dieser neutralen Kurve ist nur die eine der beiden Phasen existenzfähig. Daraus folgt, daß es für einen bestimmten Druck nur eine Temperatur gibt, bei welcher die beiden Phasen nebeneinander bestehen können. Für die verschiedenen Aggregationszustände ein und derselben Verbindung hat dieser Schluß aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik nichts Befremdendes. Für chemische Umsetzungen war der Beweis für die Existenz einer solchen neutralen Temperatur noch nicht erbracht, als Planck[1] dieselbe theoretisch erschloß. Es gelang van 't Hoff,[2]) diese theoretische Folgerung experimentell zu bestätigen, und zwar hauptsächlich durch eine genaue Untersuchung der Volumänderungen bei dem Übergange der einen Phase in die andere. Man fand in der Tat eine scharf definierte Temperatur, bei welcher eine plötzliche Volumänderung eintrat, bei welcher also die eine Phase in die andere überging. van 't Hoff nannte diese Temperatur die Umwandlungstemperatur.

Es liegt nun auf der Hand, daß die gesättigten Lösungen der beiden Phasen nur bei der Umwandlungstemperatur gleich konzentriert sein können, bei allen übrigen Temperaturen aber verschiedene Konzentrationen haben müssen. Schaltet man also die gesättigten Lösungen der beiden Phasen gegeneinander, so wird im allgemeinen ein Konzentrationsstrom bestehen, der aber bei der Umwandlungstemperatur verschwinden muß.

Es ist Cohen[3]) zuerst gelungen, die Umwandlungstemperatur einiger Systeme auf diesem Wege zu ermitteln. So ergaben sich bei der Gegeneinanderschaltung der gesättigten Lösungen von wasserhaltigem Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) und dessen Anhydrid die folgenden Galvanometerausschläge bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

---

[1]) Wiedemann, Annalen **30**, 576 (1887); **32**, 473 (1887).
[2]) van 't Hoff und Reicher, Zeitschr. für physik. Chemie **1**, 165 (1887); Reicher, ibid. 221 (1887).
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 53 (1894); Cohen und Bredig, ibid. **14**, 535 (1894); Cohen, van 't Hoff und Bredig, ibid. **16**, 453 (1895).

t	A
29·7° C	— 122·5
31·6	— 60·5
32·1	— 38·5
32·7	— 10·0
32·9	+ 6·5
33·2	+ 18·5

e Umwandlungstemperatur muß daher bei 32·8° C liegen. van 't Hoff fand eselbe mit Hilfe des Dilatometers bei 32·6° C.

Ebenso ergab sich für die beiden Hydrate des Kadmiumchlorides ($CdCl_2$ + H_2O und $CdCl_2$ + H_2O):

t	A
33·7° C	2
34·05	0
34·10	— 0·5

ier liegt also die Umwandlungstemperatur bei 34° C, während dieselbe auf dilatometrischem Wege bei 33 bis 33·72° C gefunden wurde.

Diese Verhältnisse können für den messenden Elektrochemiker eine gewisse edeutung gewinnen.

Das gewöhnliche Zinksulfat:

$$ZnSO_4 + 7\,H_2O$$

rwandelt sich bei 39° C in das wasserärmere Hydrat

$$ZnSO_4 + 6\,H_2O$$

d Wasser. Die Löslichkeitskurve des Zinksulfates hat daher bei 39° C einen nick und ebenso müssen alle mit gesättigten Zinksulfatlösungen beschickten emente bei dieser Temperatur eine sprunghafte Änderung der elektromotorischen raft sowie des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft zeigen. Da s wasserärmere Hydrat unterhalb 39° C löslicher ist als das wasserreichere rmale Hydrat, so werden die mit dem ersteren beschickten Elemente eine geringere ektromotorische Kraft zeigen als die mit dem normalen Hydrat beschickten. Da ch das wasserärmere Hydrat sehr lange auch bei Temperaturen unterhalb des msetzungspunktes halten läßt, so konnte Jaeger[1]) die Kurve der elektrootorischen Kraft von Clarkelementen:

$$Hg,\ Hg_2SO_4,\ ZnSO_4,\ Zn$$

denen das Zinksulfat umgewandelt war, von 0° C bis 60° C verfolgen, während ch mit dem normalen Sulfat die Messungen nicht über Temperaturen von 40° C naus verfolgen ließen. Die Resultate seiner Messungen sind:

t	E in Volt		Temperaturkoeffizient von E	
	normal	anormal	normal	anormal
0°	1·449	1·434	— 0·00098	— 0·00071
10	1·439	1·427	— 0·00112	— 0·00079
20	1·427	1·418	— 0·00126	— 0·00086
30	1·414	1·409	— 0·00140	— 0·00094
40	1·400	1·400	— 0·00152	— 0·00102
50	—	1·389	—	— 0·00110
60	—	1·377	—	— 0·00117
70	—	1·365	—	— 0·00125

[1]) Wiedemann, Annalen 63, 354 (1897).

Diese Beobachtungen lassen sich zusammenfassen in den Formeln:

$$E_t = 1{\cdot}4005 - 0{\cdot}00152\,(t - 39) - 0{\cdot}000007\,(t - 39)^2$$

für das normale Element und

$$E_t = 1{\cdot}4005 - 0{\cdot}00102\,(t - 39) - 0{\cdot}000004\,(t - 39)^2$$

für das anormale Element. Ist also ein Clarkelement über 40° C erwärmt worden, so muß man es einige Zeit sich selber überlassen, ehe es bei tieferen Temperaturen wieder als Normalelement benützt werden kann.

Cohen[1]) hat die Resultate dieser Messungen auf sehr interessante Weise bestätigt.

Denken wir uns zwei Elemente zusammengestellt nach dem Schema:

In bezug auf das Anion reversible Elektrode	Gesättigte Lösung eines Salzes S in Gegenwart der festen stabilen Phase	In bezug auf das Kation reversible Elektrode

sowie

In bezug auf das Anion reversible Elektrode	Gesättigte Lösung desselben Salzes S in Gegenwart der metastabilen festen Phase	In bezug auf das Kation reversible Elektrode

so müssen die beiden gegeneinander geschalteten Elemente bei allen Temperaturen eine endliche Potentialdifferenz zeigen, die bei der Umwandlungstemperatur der beiden festen Phasen ineinander zu Null wird.

Übertragen wir das auf zwei Clarkelemente, von denen das eine mit $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$, das andere mit $Zn\,SO_4 + 6\,H_2O$ beschickt ist, so können wir die elektromotorische Kraft leicht berechnen. Das Maximum der Arbeit, das wir durch einen reversiblen Prozeß aus der bei T_1 zugeführten Wärmemenge Q zwischen den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 ($< T_1$) gewinnen können, ist:

$$A = Q\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Wählen wir für T_1 die Umwandlungstemperatur der Hydrate des Zinksulfates, so ist Q die in Erg gemessene Umwandlungswärme der beiden Hydrate ineinander und es geht aus der obigen Formel unmittelbar hervor, daß die zu gewinnende freie Energie bei dem Umwandlungspunkt ($T_2 = T_1$) zu Null wird. Beziehen wir Q auf die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Menge, so gibt die obige Formel unmittelbar die elektromotorische Kraft E des Umwandlungselementes und durch Differentiation der obigen Gleichung nach der Temperatur erhalten wir:

$$\frac{dE}{dT} = -\,\frac{Q}{T_1}$$

T_1 ist nach den Bestimmungen von Cohen gleich

$$(273 + 39)^0 \text{ abs.}$$

$$Q = -\,3{\cdot}752 \text{ cal.}$$

Es wird demnach:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39} = -\,0{\cdot}52 \text{ Millivolt}$$

während sich aus den Messungen von Jaeger ergibt:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **34**, 179 (1900).

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{39} = -0\cdot 50 \text{ Millivolt}$$

Es besteht also eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen den beiden auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Resultaten.

Theorie des Reststromes.

Wir denken uns die Lösung eines binären Elektrolyten, z. B. Kaliumnitrat, mit der verschwindend kleinen Menge eines zweiten binären Elektrolyten, z. B. Silbernitrat, versetzt. Elektrolysiert man diese gemischte Lösung zwischen zwei vollkommen gleichartigen Silberelektroden mit so schwachen Spannungen, daß sich nur die Silberionen umladen und abscheiden können, so wird diese Zersetzungszelle allmählich ein Konzentrationselement werden, da die Silberlösung an der Anode konzentrierter, an der Kathode hingegen verdünnter wird. Die Zelle wird also polarisiert, da nach der Nernstschen Theorie die durch die Konzentrationsunterschiede der Silberlösungen an den beiden Elektroden geweckte Potentialdifferenz der polarisierenden Potentialdifferenz entgegengesetzt ist. Durch das Konzentrationsgefälle und den Strom werden nun aber die Silberionen von der Anode zu der Kathode getrieben, beide Instanzen streben also die Polarisation zu zerstören. Es wird sich offenbar schließlich ein stationärer Zustand herstellen, der erreicht ist, wenn während der Zeiteinheit dieselbe Anzahl von Silberionen durch das Konzentrationsgefälle und den Strom in die die Kathode bespülende Lösung getrieben werden, wie durch den Strom an der Kathode abgeschieden werden. Den diesem stationären Zustande entsprechenden Strom nennt man den Reststrom, dessen Intensität zu berechnen ist.

Wir bezeichnen mit
- C die Konzentration der Silberionen,
- U die Beweglichkeit „ „
- C′ die Konzentration der Kaliumionen,
- U′ die Beweglichkeit „ „
- c die Konzentration der NO_3-Ionen,
- V die Beweglichkeit „ „

Auf jedes Silberion wirkt die osmotische Kraft

$$-\frac{RT}{C}\frac{\partial C}{\partial x}$$

und die elektrostatische Kraft:

$$-\varepsilon\frac{d\psi}{dx}$$

wenn $\pm\varepsilon$ wieder die elektrostatische Ladung eines einwertigen Iones, ψ das Potential der gesamten freien Elektrizität bezeichnet. Es ergibt sich demnach für die während der Zeiteinheit durch den Querschnitt q getriebene Anzahl der Silberionen:

$$d_1 = -q\left[URT\frac{dC}{dx} + U\varepsilon C\frac{d\psi}{dx}\right]$$

und für die beiden anderen Ionenarten erhalten wir die Beziehungen:

$$d_2 = -q\left[U'RT\frac{dC'}{dx} + U'\varepsilon C'\frac{d\psi}{dx}\right]$$

$$d_3 = -q\left[VRT\frac{dc}{dx} - V\varepsilon c\frac{d\psi}{dx}\right]$$

Für den stationären Zustand muß d_1 gleich der Anzahl der durch den Reststrom abgeschiedenen Silberionen sein, also:

$$d_1 = - p J$$

wenn J die Intensität des Reststromes, p die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit abgeschiedenen Silberionen ist. d_2 und d_3 müssen für den stationären Zustand gleich O sein, da nach hergestelltem stationären Zustand die Kaliumionen sowohl als die Anionen ruhen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{p}{URTq} = \alpha$$

so erhalten wir für den stationären Zustand die drei Bedingungsgleichungen:

$$\frac{dC}{dx} + \frac{\varepsilon C}{RT}\frac{d\psi}{dx} = \alpha J \; . \; . \; . \; 1)$$

$$\frac{dC'}{dx} + \frac{\varepsilon C'}{RT}\frac{d\psi}{dx} = o \; . \; . \; . \; . \; 2)$$

$$\frac{dc}{dx} - \frac{\varepsilon c}{RT}\frac{d\psi}{dx} = o \; . \; . \; . \; . \; 3)$$

Da

$$C + C' = c$$

sein muß, so erhalten wir durch Addition der Gleichungen 1) und 2):

$$\frac{dc}{dx} + \frac{Ec}{RT}\frac{d\psi}{dx} = \alpha J \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 4)$$

Addieren wir dazu die Gleichung 3), so kommt:

$$2\frac{dc}{dx} = \alpha J \text{ oder } \frac{dc}{dx} = \frac{\alpha J}{2}$$

und daraus durch Integration:

$$c = \frac{\alpha J x}{2} + \text{const.}$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Anionen an der Anode (x = o) mit c_1 so wird

$$c_1 = \text{const.}$$

und

$$c = \frac{\alpha J x}{2} + c_1$$

Durch Subtraktion der Gleichung 3) von der Gleichung 4) ergibt sich d[...] weiteren

$$\frac{2\varepsilon}{RT} c \frac{d\psi}{dx} = \alpha J$$

oder

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{\alpha J}{2c} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{1}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung 1) ein, so erhalten wir:

$$\frac{dC}{dx} + \frac{C}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}} - \alpha J = o$$

Diese Differenzialgleichung läßt sich leicht nach der sogenannten Bernoullischen Methode integrieren. Setzen wir nämlich

$$C = ab, \text{ also } \frac{dC}{dx} = a\frac{db}{dx} + b\frac{da}{dx}$$

so geht unsere Differenzialgleichung über in:

$$a\left(\frac{db}{dx} + \frac{b}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}}\right) + b\frac{da}{dx} - \alpha J = o$$

Wir bestimmen nun b aus der Gleichung:

$$\frac{db}{dx} + \frac{b}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}} = o$$

d. h. wir setzen:

$$b = \frac{1}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}}$$

Dann erhalten wir für a die Differenzialgleichung:

$$\frac{da}{dx}\frac{1}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}} = \alpha J$$

oder nach Ausführung der Integration:

$$a = \text{const.} + \frac{\alpha J x^2}{2} + 2c_1 x$$

Durch Multiplikation der beiden für a und b gefundenen Werte ergibt sich dann:

$$C = \frac{\alpha J x}{2} + \frac{c_1 x}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}} + \frac{\text{const.}}{x + \frac{2c_1}{\alpha J}}$$

Bezeichnet man die Konzentration der Silberionen an der Anode ($x = o$) mit C_1, an der Kathode ($x = l$) mit C_2, so ergibt sich:

$$\text{const.} = \frac{2C_1 c_1}{\alpha J}$$

und

$$C_2 = \frac{\alpha J l}{2} + \frac{c_1 l}{l + \frac{2c_1}{\alpha J}} + \frac{2C_1 c_1}{\alpha J l + 2c_1}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung das J unter Vernachlässigung des in bezug auf J quadratischen Gliedes, so kommt:

$$J = \frac{2c_1(C_1 - C_2)}{\alpha l(C_2 - 2c_1)}$$

oder da nach unserer Voraussetzung C_2 sehr klein gegen c_1 ist:

$$J = \frac{1}{\alpha l}(C_2 - C_1)$$

Eine zweite Gleichung zwischen J und C_1 ergibt sich aus der Überlegung, daß:

$$\frac{1}{l}\int_0^l C\,dx = C_0$$

sein muß, wenn C_0 die ursprüngliche, während des Stromdurchganges unveränderliche Gesamtkonzentration der Silberionen bezeichnet. Setzen wir in diese Gleichung den

früher für C erhaltenen Wert ein und führen wir die Integration aus, so erhalten wir:

$$C_0 = \frac{1}{\ell}\left[\frac{\alpha J \ell^2}{4} + c_1 \ell + \frac{2 c_1}{\alpha J}(C_1 - c_1) \lg\left(1 + \frac{\alpha J \ell}{2 c_1}\right)\right]$$

oder wenn man den Logarithmus in einer Reihe entwickelt, die man mit dem quadratischen Gliede abbricht:

$$C_0 = \frac{\alpha J \ell}{4}\left(2 - \frac{C_1}{c_1}\right) + C_1$$

oder da C_1 gegen c_1 sehr klein ist:

$$C_0 = \frac{\alpha J \ell}{2} + C_1$$

Eine dritte Gleichung endlich ergibt sich durch die folgende Überlegung. Es sei die polarisierende elektromotorische Kraft gleich E, die durch das Konzentrationsgefälle der Silberionen geweckte und E entgegengesetzte elektromotorische Kraft gleich E', der Widerstand der Zersetzungszelle gleich r, so ist

$$E - E' = Jr$$

oder da Jr sehr klein ist:

$$E = E'$$

E' ist nun aber gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden Silberelektroden und den angrenzenden Flüssigkeitsschichten, denn die Potentialdifferenz längs des Konzentrationsgefälles ist wegen der Gegenwart des gleichmäßig konzentrierten Kaliumnitrates nach der Gleichung von Abegg und Bose verschwindend klein. Wir können daher setzen:

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Eliminiert man aus den drei Gleichungen:

$$J = \frac{1}{\alpha \ell}(C_2 - C_1)$$

$$C_0 = C_1 + \frac{\alpha J \ell}{2}$$

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

die beiden Größen C_1 und C_2, so ergibt sich:

$$J = -\frac{2 C_0}{\alpha \ell} \frac{e^{\frac{E\varepsilon}{RT}} - 1}{e^{\frac{E\varepsilon}{RT}} + 1}$$

Es ist nun aber:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{URTq}{p.}$$

Für eine Temperatur von 18^0 C ist zu setzen:

$$T = 291$$

ferner ist

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5$$

$$U = \frac{55{\cdot}93}{9658} \times 10^{-13}$$

$$p = \frac{0{\cdot}011175}{107{\cdot}93}$$

lgt

$$\frac{2}{\alpha} = 0{\cdot}2719$$

dieselbe Temperatur ist ferner

$$E = 0{\cdot}058 \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

nn E in Volt, J in Amper gemessen wird, sich die Schlußformel ergibt:

$$J = -2{\cdot}71 \frac{C_0\, q}{\ell} \frac{10^{\frac{E}{0{\cdot}058}} - 1}{10^{\frac{E}{0{\cdot}058}} + 1} \text{ Amp.}$$

Messungen von Salomon[1]) haben gezeigt, daß diese Formel zwar die In-
s Reststromes in vollkommen zutreffender Weise als Funktion der polari-
elektromotorischen Kraft darstellt, er fand jedoch für die absoluten Inten-
Reststromes viel größere Werte, als sie die Theorie erwarten ließ. Es lag
Grassi[2]) später nachwies, daran, daß bei der von Salomon benützten
ordnung Konvektionsströme die Beobachtungen fälschten. Grassi ver-
alle Konvektionen hintanzuhalten, die Lösungen mit gereinigtem Agar-
ie Kathode, welche horizontal über der Anode lag, wurde, um das
n von Silberflittern und dadurch herbeigeführte Konvektionen zu ver-
it einem Blatt reinen Filtrierpapieres überdeckt. Als Lösungsmittel
rassi eine nahezu gesättigte Auflösung von Kaliumnitrat. Die Resultate
suchsreihen waren:

$C_0 = 0{\cdot}71 \times 10^{-5}$; $\ell = 0{\cdot}9$; $q = 1{\cdot}9$; $E = 0{\cdot}098$

t (Minuten)	$J \times 10^6$	
80	50	berechneter Wert von $J = 35{\cdot}3 \times 10^{-6}$
95	48	
110	46	
170	38	
250	33	
270	32	
310	31	
370	30·5	
490	30·5	

$C_0 = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$; $\ell = 0{\cdot}55$; $q = 1{\cdot}76$; $E = 0{\cdot}184$

t	$J \times 10^5$	
30	19·0	berechneter Wert von $J = 15{\cdot}9 \times 10^{-5}$
40	17·5	
50	16·7	
60	16·1	
75	15·8	
90	15·7	
120	15·5	
180	15·6	
240	15·2	

itschr. für physik. Chemie 25, 365 (1898).
id. 44, 460 (1903).

Eine dritte Versuchsreihe befand sich in derselben nahezu vollständigen Übereinstimmung mit der Theorie.

Die vorstehende von Jahn[1]) entwickelte Theorie des Reststromes läßt erkennen, daß infolge der bei der Aufstellung der Schlußformel gemachten Vernachlässigungen das ganze Problem des Reststromes auf ein Diffusionsproblem hinausläuft. Cottrel[2]) hat denn auch zeigen können, daß man zu denselben Formeln gelangt, wenn man nur die Diffusion berücksichtigt. Da er dabei auf eine andere, sehr interessante Beziehung geführt worden ist, so wollen wir auf seine Betrachtungen mit wenigen Worten eingehen.

Die gesamte Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden ist gegeben durch die Formel:

$$E = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{c_1}{c_2} + E_1 + Jr$$

Nehmen wir an, der Elektrolyt sei eine mit Merkurosulfat gesättigte Auflösung von Schwefelsäure, unten befinde sich eine mit festem Merkurosulfat überschichtete Quecksilberelektrode als Anode und oben werde die Flüssigkeitssäule durch eine amalgamierte Platinelektrode als Kathode abgeschlossen. Dann treten nur an der Kathode Konzentrationsunterschiede ein und alle an der Anode etwa eintretenden Konzentrationsänderungen kommen nicht in Betracht. Man kann E_1, d. h. das Potentialgefälle längs des Konzentrationsgefälles und den Widerstand r der Flüssigkeitssäule durch genügend großen Zusatz von Schwefelsäure praktisch auf Null reduzieren. Dann ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gegeben durch den Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Die Diffusion finde nun parallel der Achse des zylindrisch gedachten Flüssigkeitsvolumens statt, dann beträgt, wenn man die x positiv in der Richtung nach der unveränderten Elektrode hin rechnet, die während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes transportierte Anzahl der Grammkationen:

$$N_k = -URT \frac{dc}{dx} - U\mu\varepsilon c \frac{d\psi}{dx}$$

Sind E_1 und Jr praktisch auf Null reduziert, so ist auch $\frac{d\psi}{dx}$ verschwindend klein. Das Problem wird dann also, wie man sieht, ein reines Diffusionsproblem und die äußere elektromotorische Kraft hat nur den Zweck, zwischen den Grenzflächen des Elektrolyten und den tieferen, unveränderten Schichten desselben einen konstanten Konzentrationsunterschied zu erhalten. Damit die Potentialdifferenz E konstant bleibt, muß der Strom so viele Kationen aus der Kathodenschicht entfernen, als durch die Diffusion an die Kathode herangeführt werden. Denn dann bleibt c_1 konstant, also auch E, da ja c_2 wegen der gewählten Versuchsbedingungen so wie so konstant ist. Der Strom scheidet während der Zeiteinheit

$$\frac{J}{\mu . \varepsilon . q}$$

Grammkationen an der Querschnitteinheit ab. Damit also die Potentialdifferenz E konstant bleibt, muß:

$$\frac{J}{\mu\varepsilon q} = URT \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 366 (1898).
[2]) Ibid. 42, 385 (1903).

oder

$$J = \mu \varepsilon q\, URT \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$$

sein. Durch die Potentialdifferenz E ist also die Konzentration der Kationen an der Grenzfläche des Elektrolyten bestimmt, durch die Stromintensität J hingegen die Anzahl der Grammkationen, die während der Zeiteinheit in die Grenzschicht eintritt. Nun ist c_2 in unserem Falle gleich der Konzentration c_0 der mit Merkurosulfat gesättigten Schwefelsäure, also auch der unveränderten tieferen Schichten derselben. Somit wird:

$$E = \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg \frac{c_1}{c_0}$$

und

$$c_0 - c_1 = c_0 \left[1 - e^{\frac{\mu \varepsilon E}{RT}}\right]$$

Sind beide Elektroden polarisierbar, so müssen während der Zeiteinheit an der einen Elektrode ebensoviele Ionen eintreten, als an der anderen Elektrode während derselben Zeit Ionen austreten. Zwischen den beiden Elektroden wird eine Schicht des Elektrolyten von der unveränderten ursprünglichen Konzentration c_0 liegen, und zwar wird c_0 immer mit großer Annäherung gleich dem arithmetischen Mittel der Konzentrationen an den beiden Elektroden sein, also

$$c_0 = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

Daraus folgt:

$$c_2 = 2\, c_0 - c_1$$

oder da

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{\mu \varepsilon E}{RT}}$$

ist:

$$c_0 - c_1 = c_0 \frac{1 - e^{\frac{\mu \varepsilon E}{RT}}}{1 + e^{\frac{\mu \varepsilon E}{RT}}}$$

Für die Diffusion eines gelösten Stoffes aus einem unendlich langen Zylinder der Lösung in einen unendlich langen Zylinder des Lösungsmittels hat Stefan die Formel aufgestellt:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{2kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

in welcher c_0 die ursprüngliche Konzentration, c die Konzentration in einem Punkte x zur Zeit t bezeichnet. Da nun die in die Grenzfläche eingeführte Substanzmenge für die Zeiteinheit und die Querschnitteinheit beträgt:

$$S_0 = k \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$$

wenn k den Diffusionskoeffizienten bezeichnet, und ferner

$$S_0\, q = \frac{J}{\mu \varepsilon} = \frac{d\sigma}{dt}$$

ist, wenn σ den Verlust an gelöster Substanz bezeichnet, so erhalten wir:

$$J = -\mu \varepsilon q (c_0 - c_1) \sqrt{\frac{k}{\pi t}}$$

Demzufolge müßte

$$J \sqrt{t} = \text{const.}$$

sein. Cottrell hat bei Versuchen mit Zinksulfatlösungen bei Gegenwart von üb schüssigem Kaliumsulfat zwischen amalgamierten Zinkelektroden diese Bezieh bestätigt gefunden. Es wurde mit 0·1 Volt polarisiert und die zusammengehören Werte der Zeit und der Stromintensität betrugen:

t	J	$J\sqrt{t}$
1	33·4	33·4
4	14·75	29·5
9	8·93	26·8
16	6·60	26·4
25	5·54	27·7
36	4·40	26·6
49	3·66	25·6
	etc.	

Diffusionsketten. Theorie von Planck.

Es besteht eine Art von elektromotorisch wirksamen Kombinationen, bei de die als elektromotorische Kraft auftretende freie Energie nur durch die Diffu zweier gleich konzentrierter Lösungen verschiedener Elektrolyte gewonnen w Nernst fand z. B. für die Kombination

$$\text{Hg, } Hg_2Cl_2 \text{ 0·1 norm. KCl } \| \text{ 0·1 norm. HCl } Hg_2Cl_2\text{, Hg}$$

die elektromotorische Kraft: 0·0040 Volt

Seine Versuche, auch für diese merkwürdigen Kombinationen eine Th aufzustellen, scheiterten an rechnerischen Schwierigkeiten, die erst durch Plan überwunden wurden.

Wir bezeichnen mit $C_1, C_2, C_3 \ldots C_n$

die Konzentrationen der als einwertig vorausgesetzten Kationen, mit

$$u_1, u_2, u_3 \ldots u_n$$

deren Beweglichkeiten. Für die gleichfalls einwertigen Anionen mögen die Ko trationen gleich

$$c_1, c_2 \ldots c_n$$

die Beweglichkeiten gleich

$$v_1, v_2 \ldots v_n$$

sein. Es betrage ferner wie bei den früheren Betrachtungen das Potentia gesamten freien Elektrizität ψ, die Diffusion finde in der Richtung der x stat endlich sei:

$$u_1 C_1 + u_2 C_2 + \ldots + u_n C_n = K$$
$$v_1 c_1 + v_2 c_2 + \ldots + v_n c_n = A$$

Dann sind, wie früher abgeleitet worden ist (p. 288—289), die Beweg gleichungen für die einzelnen Ionen:

[1]) Wiedemann, Annalen **40**, 561 (1890).

$$\frac{dC_1}{dt} = u_1 RT \frac{d^2C_1}{dx^2} + u_1 \varepsilon \frac{d.}{dx}\left(C_1 \frac{d\psi}{dx}\right)$$

. . . .

$$\frac{dc_1}{dt} = v_1 RT \frac{d^2c_1}{dx^2} - v_1 \varepsilon \frac{d.}{dx}\left(c_1 \frac{d\psi}{dx}\right)$$

wenn $\pm \varepsilon$ wieder die jedem Ion eigentümliche elektrostatische Ladung bezeichnet, und wenn wir die Lösungen als so verdünnt voraussetzen, daß die Beweglichkeiten der Ionen als konstant betrachtet werden können. Daraus folgt, wie gleichfalls schon abgeleitet worden ist:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon(K+A)} \frac{d.}{dx}(K-A)$$

Diese Gleichungen gelten streng genommen nur für stetige Änderungen der Konzentrationen. Wir haben es aber bei dem augenblicklich vorliegenden Problem mit sprungweisen Änderungen der Konzentration an den Kontaktflächen der heterogenen Elektrolyte zu tun. Man kann diese Schwierigkeit umgehen durch die Substitution sehr dünner Schichten von der Dicke δ, in denen die Konzentrationsänderung stetig, wenn auch sehr schnell erfolgt. Setzen wir:

$$\Sigma C = \Sigma c = C'$$

so muß also $\frac{dC'}{dx}$ und folglich auch $\frac{d\psi}{dx}$ in dieser Schicht sehr große Werte haben. Daraus folgt, daß auch $\frac{d\psi}{dt}$ sehr groß sein wird, so daß wir es mit einem sehr schnell verlaufenden Ladungsvorgang in dieser Schicht zu tun haben, dem dann als stationärer Zustand ein solcher folgt, in dem $\frac{dC'}{dt}$ nahezu gleich Null ist. Die Bedingungsgleichungen für den stationären Zustand werden also:

$$0 = RT \frac{d^2C_1}{dx^2} + \varepsilon \frac{d.}{dx}\left(C_1 \frac{d\psi}{dx}\right)$$

. . . .

$$0 = RT \frac{d^2c_1}{dx^2} - \varepsilon \frac{d.}{dx}\left(c_1 \frac{d\psi}{dx}\right)$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$G_1 = RT \frac{dC_1}{dx} + \varepsilon C_1 \frac{d\psi}{dx}$$

. . . .

$$H_1 = RT \frac{dc_1}{dx} - \varepsilon c_1 \frac{d\psi}{dx}$$

Setzen wir nun:

$$G_1 + G_2 + G_3 + \ldots = G$$
$$H_1 + H_2 + H_3 + \ldots = H$$

so erhalten wir unter Benützung der Bezeichnung:

$$\Sigma C = \Sigma c = C'$$

die beiden Gleichungen:

$$G = RT\frac{dC'}{dx} + \varepsilon C'\frac{d\psi}{dx}$$

$$H = RT\frac{dC'}{dx} - \varepsilon C'\frac{d\psi}{dx}$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen ergibt sich:

$$G + H = 2RT\frac{dC'}{dx}$$

und daraus durch Integration:

$$2RTC' = (G + H)x + \text{const.}$$

Diese Gleichung gilt für das Intervall von $x = o$ bis $x = \delta$. Ist für

$$x = o \qquad C' = C_1'$$

und für

$$x = \delta \qquad C' = C_2'$$

so erhalten wir:

$$2RT(C_2' - C_1') = (G + H)\delta$$

also:

$$C' = \frac{C_2' - C_1'}{\delta}x + C_1'$$

C' ändert sich also linear mit x.

Durch Subtraktion der beiden obigen Gleichungen kommt:

$$G - H = 2\varepsilon C'\frac{d\psi}{dx}$$

oder

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{G - H}{2\varepsilon C'} = \frac{(G - H)\delta}{2\varepsilon[(C_2' - C_1')x + C_1'\delta]}$$

Das gibt durch Integration von $x = o$ bis $x = \delta$

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{(G - H)\delta}{2\varepsilon(C_2' - C_1')}\lg\frac{C_2'}{C_1'}$$

Setzen wir nunmehr

$$\xi = \left[\frac{C_2'}{C_1'}\right]^{\frac{(G - H)\delta}{2(C_2' - C_1')RT}}$$

so erhält die letzte Formel die Gestalt:

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{\varepsilon}\lg\xi$$

Es handelt sich nunmehr darum, die Größe ξ zu berechnen. Es ist unmittel verständlich, daß

$$u_1 G_1 + u_2 G_2 + u_3 G_3 + \ldots = RT\frac{dK}{dx} + \varepsilon K\frac{d\psi}{dx}$$

$$v_1 H_1 + v_2 H_2 + v_3 H_3 + \ldots = RT\frac{dA}{dx} - \varepsilon A\frac{d\psi}{dx}$$

ist. Daraus ergibt sich unter Benützung der Gleichung:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon(K + A)}\frac{d(K - A)}{dx}$$

e Beziehung:

$$\Sigma u G = \Sigma v H = F$$

ıd

$$F = RT \frac{dK}{dx} + K \varepsilon \frac{d\psi}{dx}$$

ıtzen wir hier den Wert:

$$\varepsilon \frac{d\psi}{dx} = \frac{(G - H) \delta}{2 [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]}$$

ı, so erhalten wir für K die Differentialgleichung:

$$\frac{dK}{dx} + \frac{K}{RT} \frac{(G - H) \delta}{2 [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]} - \frac{F}{RT} = o$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ist ohne Schwierigkeit mit Hilfe r in dem vorhergehenden Paragraphen auseinandergesetzten **Bernoullischen** ethode ausführbar. Es ergibt sich:

$$= \text{Const.} [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]^{-\frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')}} + \frac{2 F [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]}{2 RT (C_2' - C_1') + (G - H) \delta}$$

ı sei nun:

$$K = K_1 \text{ für } x = o \text{ und } K = K_2 \text{ für } x = \delta$$

ergibt sich:

$$K_1 = \text{Const.} [C_1' \delta]^{-\frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')}} + \frac{2 F C_1'' \delta}{2 RT (C_2' - C_1') + (G - H) \delta}$$

$$K_2 = \text{Const.} [C_2' \delta]^{-\frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')}} + \frac{2 F C_2' \delta}{2 RT (C_2' - C_1') + (G - H) \delta}$$

ın ist aber:

$$\xi = \left[\frac{C_2'}{C_1'}\right]^{\frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')}}$$

ı daß wir erhalten:

$$K_2 \xi = \text{Const.} [C_1' \delta]^{-\frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')}} + \frac{2 F C_2' \xi \delta}{2 RT (C_2' - C_1') + (G - H) \delta}$$

Ziehen wir davon den für K_1 erhaltenen Wert ab, so kommt:

$$K_2 \xi - K_1 = \frac{2 F \delta (C_2' \xi - C_1')}{2 RT (C_2' - C_1') + (G - H) \delta}$$

In ganz derselben Weise können wir die Integration der Differentialgleichung:

$$F = RT \frac{dA}{dx} - A \frac{(G - H) \delta}{2 [(C_2' - C'_1) x + C_1' \delta]}$$

durchführen. Wir erhalten:

$$A = \text{const.} [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]^{\frac{(G-H)\delta}{2R(C_2'-C_1')}} + \frac{2 F [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]}{2 RT (C_2' - C_1') - (G - H) \delta}$$

Es sei wieder

$$A = A_1 \text{ für } x = o \text{ und } A = A_2 \text{ für } x = \delta$$

so erhalten wir durch dieselben Rechenoperationen wie die soeben auseinandergesetzten:

$$A_2 - A_1 \xi = \frac{2 F \delta (C_2' - C_1' \xi)}{2 RT (C_2' - C_1') - (G - H) \delta}$$

Dividieren wir die beiden so erhaltenen Gleichungen durcheinander, so kommt:

$$\frac{K_2 \xi - K_1}{A_2 - A_1 \xi} = \frac{C_2' \xi - C_1'}{C_2' - C_1' \xi} \frac{2\,RT\,(C_2' - C_1') - (G - H)\,\delta}{2\,RT\,(C_2' - C_1') + (G - H)\,\delta}$$

Nun ist aber

$$\lg \xi = \frac{(G - H)\,\delta}{2\,RT\,(C_2' - C_1')} \lg \frac{C_2'}{C_1'}$$

woraus sich die beiden Gleichungen ergeben:

$$[2\,RT\,(C_2' - C_1') - (G - H)\,\delta] \lg \xi = (G - H)\,\delta \left[\lg \frac{C_2'}{C_1'} - \lg \xi\right]$$

und

$$[2\,RT\,(C_2' - C_1') + (G - H)\,\delta] \lg \xi = (G - H)\,\delta \left[\lg \frac{C_2'}{C_1'} + \lg \xi\right]$$

oder

$$\frac{2\,RT\,(C_2' - C_1') - (G - H)\,\delta}{2\,RT\,(C_2' - C_1') + (G - H)\,\delta} = \frac{\lg \frac{C_2'}{C_1'} - \lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'} + \lg \xi}$$

Sonach wird:

$$\frac{K_2 \xi - K_1}{A_2 - A_1 \xi} = \frac{C_2' \xi - C_1'}{C_2' - C_1' \xi} \frac{\lg \frac{C_2'}{C_1'} - \lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'} + \lg \xi}$$

Diese in bezug auf ξ transscendente Gleichung enthält die Lösung des Problemes, denn wenn ξ bekannt ist, so läßt sich aus der Formel:

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \xi$$

die gesuchte Potentialdifferenz berechnen. Da

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5$$
$$\varepsilon = 9658$$

ist, so geht unsere Formel über in:

$$\psi_2 - \psi_1 = 0{\cdot}0002\ T \lg_{10} \xi \text{ Volt}$$

oder für 20° C (T = 293)

$$\psi_2 - \psi_1 = 0{\cdot}059 \lg_{10} \xi \text{ Volt.}$$

Wir wollen die von Planck abgeleitete Formel auf zwei Fälle anwenden, wo sie zu besonders einfachen Beziehungen führt.

Nehmen wir zunächst an, es berührten sich zwei Lösungen, die denselben Elektrolyten in verschiedenen Konzentrationen enthalten. Dann ist:

$$K_1 = u\,C_1,\ A_1 = v\,C_1;\ K_2 = u\,C_2,\ A_2 = v\,C_2,\ C_1' = C_1;\ C_2' = C_2$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{u}{v} = \frac{\lg \frac{C_2}{C_1} - \lg \xi}{\lg \frac{C_2}{C_1} + \lg \xi}$$

oder

$$\lg \xi = \frac{v - u}{v + u} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Es wird also:

$$\psi_2 - \psi_1 = 0{\cdot}0002\ T \frac{u - v}{u + v} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

Das ist die früher auf einem anderen Wege abgeleitete und experimentell bestätigte Formel für die Konzentrationsströme.

Wir wollen ferner annehmen, zwei gleich konzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte stünden miteinander in Berührung. Das ist der eingangs erwähnte Fall, für welchen die Theorie von Nernst versagte. Wir haben zu setzen:

$$C_2 = C_1 = C, \text{ also auch } C_2' = C_1'$$
$$K_1 = u_1 C,\ A_1 = v_1 C;\ K_2 = u_2 C,\ A_2 = v_2 C$$

so daß wir erhalten:
$$\frac{u_2 \xi - u_1}{v_2 - v_1 \xi} = 1 \text{ oder } \xi = \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

Für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen ergibt sich demnach:

$$\psi_2 - \psi_1 = 0{\cdot}86\, T \lg \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

dieselbe ist also von der Konzentration der Lösungen unabhängig.

Diese Formel ist durch die Messungen von Nernst[1]) sowohl als von Negbaur[2]) vollständig bestätigt worden. Nach Nernst ist:

	E gefunden	E berechnet
HCl | KCl	0·0285 Volt	0·0282 Volt
HCl | $NaCl$	0·035	0·033
HCl | $LiCl$	0·040	0·036
KCl | $NaCl$	0·0040	0·0052
KCl | $LiCl$	0·0069	0·0077
$NaCl$ | $LiCl$	0·0027	0·0024

und Negbaur fand:

	E gefunden	E berechnet
HCl | NH_4Cl	0·0290	0·0295
$BaCl_2$ | $ZnCl_2$	0·0014	0·00145

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Potentialdifferenzen ist in Anbetracht des Umstandes, daß die den Gleichungen zugrunde liegende Annahme der vollständigen Dissoziation der Elektrolyte in ihre Ionen nicht streng erfüllt sein wird und daß auch die Werte für die Beweglichkeiten der Ionen noch mit Unsicherheiten behaftet sind, als eine vortreffliche zu bezeichnen.

Auch für kompliziertere Kombinationen hat sich die Theorie von Planck vortrefflich bewährt. Negbaur sowohl als Nernst und Pauli[3]) haben Ketten untersucht, bei denen gleich und verschieden konzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte miteinander in Berührung standen. Als Elektrode diente in der Regel mit Kalomel überschichtetes Quecksilber. Es ist bei diesen Kombinationen möglich, mit Hilfe der Theorie die gesamte zur Messung kommende Potentialdifferenz in ihre Summanden zu zerlegen. So fanden Nernst und Pauli:

	E berechnet	E gefunden
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl — 0·0282 + 0·0387 + 0·0282 + 0·0011	0·0398 Volt	0·0362 Volt
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl — 0·0282 + 0·0551 + 0·0011	0·0280	0·0200

[1]) Mitgeteilt von Planck, loc. cit., p. 575.
[2]) Wiedemann, Annalen 44, 737 (1891).
[3]) Ibid. 45, 583 (1892).

	E berechnet	gefunden
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 HCl | 0·1 KCl		
— 0·0282 + 0·0387 + 0·0109	0·0214 Volt	0·0200 Volt
0·1 KCl | 0·01 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl		
— 0·0109 + 0·0282 + 0·0011	0·0184	0·0167

Die den chemischen Formeln der Elektrolyte beigeschriebenen Zahlen geben die Konzentrationen der angewendeten Lösungen in Grammäquivalenten.

Die Plancksche Formel gilt nur für den Fall, daß die beiden Elektrolyte, deren Lösungen miteinander im Kontakt stehen, aus einwertigen Ionen zusammengesetzt sind. Die Rechnung für Ionen beliebiger Wertigkeit läßt sich durchführen, ist aber ziemlich verwickelt. K. R. Johnson[1]) hat die Rechnung durchgeführt für den Fall, daß die beiden Elektrolyte aus verschiedenwertigen Kationen und Anionen bestehen, daß aber die Kationen der beiden Elektrolyte dieselbe Wertigkeit haben und ebenso die Anionen. Da für die abgeleitete Formel noch keinerlei experimentelle Prüfung unternommen worden ist, so wollen wir auf dieselbe nicht näher eingehen.

Gegenseitige Diffusion der Elektrolyte.

Die vorstehend auseinandergesetzten Untersuchungen von Planck ermöglichen es, das Problem der gegenseitigen Diffusion beliebig vieler binärer Elektrolyte vollständig zu behandeln.

Wir wollen annehmen, daß die Diffusion nur in der Richtung der positiven x stattfinde, dann ergibt sich zunächst wieder für die Anzahl der während der Zeit dt den Querschnitt q durchwandernden Kationen einer Art:

$$\mathfrak{A}_1 = - u_1 C_1 \left(\varepsilon \frac{d\psi}{dx} + \frac{RT}{C_1} \frac{dC_1}{dx} \right) q\, dt$$

Nach Verlauf der jedenfalls schnell ablaufenden Ladungsperiode werden die Differentialquotienten der Konzentrationen nach der Zeit gegen die Differenzialquotienten nach x verschwindend klein. Daraus ergibt sich für die Trennungsschicht der beiden elektrolytischen Lösungen, in der wir die Änderungen der Konzentrationen als stetig ansehen können, nach unseren früheren Rechnungen:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{(G-H)\delta}{2\varepsilon[(C_2'-C_1')x + C_1'\delta]}$$

wenn sämtliche Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie in dem vorangehenden Paragraphen. Wenn wir wieder:

$$\lg \xi = \frac{(G-H)\delta}{2RT(C_2'-C_1')} \lg \frac{C_2'}{C_1'}$$

setzen, so erhalten wir:

$$(G-H)\delta = \frac{2(C_2'-C_1')RT \lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'}}$$

und

$$\varepsilon \frac{d\psi}{dx} = \frac{RT(C_2'-C_1')\lg \xi}{[(C_2'-C_1')x + C_1'\delta] \lg \frac{C_2'}{C_1'}}$$

[1]) Drude, Annalen **14**, 995 (1904).

Für ξ besteht, wie wir gefunden haben, die Gleichung.

$$\frac{\xi K_2 - K_1}{A_2 - A_1 \xi} = \frac{\lg \frac{C_2'}{C_1'} - \lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'} + \lg \xi} \cdot \frac{\xi C_2' - C_1'}{C_2' - C_1' \xi}$$

Durch Einsetzen des obigen Wertes für $\varepsilon \frac{d\psi}{dx}$ in den Ausdruck für $\mathfrak{A}_1$ ergibt sich:

$$\mathfrak{A}_1 = - u_1 \left[\frac{C_1 (C_2' - C_1') RT \lg \xi}{[(C_2' - C_1') x + C_1' \delta] \lg \frac{C_2'}{C_1'}} + RT \frac{d C_1}{d x} \right] q \, d t$$

und

$$A_1 = \frac{\mathfrak{A}_1}{- u_1 q \, d t} = \frac{C_1 (C_2' - C_1') RT \lg \xi}{[(C_2' - C_1') x + C_1' \delta] \lg \frac{C_2'}{C_1'}} + RT \frac{d C_1}{d x}$$

Diese Differentialgleichung für C_1 ist von $x = o$ bis $x = \delta$ zu integrieren. Die Integration läßt sich ohne jede Schwierigkeit nach der Bernoullischen Methode ausführen. Man erhält:

$$C_1 = \frac{A_1}{RT} \frac{[(C_2' - C_1') x + C_1' \delta] \lg \frac{C_2'}{C_1'}}{(C_2' - C_1') (\lg \xi + \lg \frac{C_2'}{C_1'})} + \text{Const.} [(C_2' - C_1') x + C_1' \delta]^{- \frac{\lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'}}}$$

Setzt man: $C_1 = \alpha_1$ für $x = o$ und $C_1 = \alpha_2$ für $x = \delta$

berücksichtigt man ferner, daß

$$\xi = \left(\frac{C_2'}{C_1'}\right)^{\frac{(G - H) \delta}{2 RT (C_2' - C_1')}} \quad \text{also} \quad \frac{\lg \xi}{\lg \frac{C_2'}{C_1'}} = \frac{(G - H) \delta}{2 RT (C_2' - C_1')}$$

ist, so erhält man:

$$\alpha_2 \xi - \alpha_1 = \frac{A_1}{RT} \left[\frac{(C_2' \xi - C_1') \delta \lg \frac{C_2'}{C_1'}}{(C_2' - C_1') (\lg \xi + \lg \frac{C_2'}{C_1'})} \right]$$

also:

$$A_1 = RT \frac{C_2' - C_1'}{C_2' \xi - C_1'} \frac{\lg \xi + \lg \frac{C_2'}{C_1'}}{\delta \lg \frac{C_2'}{C_1'}} (\alpha_2 \xi - \alpha_1)$$

Die Anzahl der Kationen, die während der Zeit dt den Querschnitt q passieren, stehen demnach zueinander in dem Verhältnis:

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 : \mathfrak{A}_3 \ldots = u_1 (\alpha_1 - \alpha_2 \xi) : u_2 (\beta_1 - \beta_2 \xi) : u_3 (\gamma_1 - \gamma_2 \xi) \ldots$$

wenn $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ die Konzentrationen der betreffenden Kationen in der einen, $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ die Konzentrationen derselben Kationen in der anderen der beiden aneinander grenzenden Lösungen geben.

Sind die beiden in Berührung befindlichen Lösungen gleich konzentrierte Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte, so muß nach dieser Formel dennoch eine Diffusion eintreten, wenn den Ionen der beiden Elektrolyte verschiedene Beweglichkeiten zukommen.

Für gleich konzentrierte Lösungen zweier binärer Elektrolyte wird:

$$C_2' = C_1' \text{ und } \xi = \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

Es würde sich demnach für die gegenseitige Diffusion gleich konzentrierter Lösungen von Salzsäure und Lithiumchlorid berechnen, da

$$u_1 = 318;\; u_2 = 35{\cdot}5;\; v_1 = v_2 = 65{\cdot}9$$

ist,

$$\xi = 3{\cdot}78$$

für eine Temperatur von 18° C. Demnach wäre:

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 = 318\,\alpha_1 : -\,35{\cdot}5\,\alpha_1\,\xi = 2{\cdot}37$$

da

$$\alpha_2 = o \text{ und } \beta_1 = o \text{ sowie } \alpha_1 = \beta_2$$

ist, denn wir nehmen ja an, daß sich die Diffusion nur in der Grenzschicht vollzieht, die Lösungen selber aber im wesentlichen unverändert bleiben.

Behn[1]) fand im Mittel seiner Messungen über die gegenseitige Diffusion gleich konzentrierter Lösungen von Lithiumchlorid und Salzsäure:

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 = 2{\cdot}16$$

Für die gegenseitige Diffusion gleich konzentrierter Lösungen von Silbernitrat und Salpetersäure würde sich, da

$$u_1 = 318;\; u_2 = 55{\cdot}7;\; v_1 = v_2 = 60{\cdot}8$$

ist,

$$\xi = 3{\cdot}25$$

und

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 = 1{\cdot}76$$

berechnen, während Behn im Mittel seiner Versuche

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 = 1{\cdot}56$$

fand. Die Theorie hat sich also in beiden Fällen befriedigend bewährt.

Aus der Formel

$$\mathfrak{A}_1 : \mathfrak{A}_2 : \mathfrak{A}_3 : \ldots = (\alpha_1 - \alpha_2\,\xi)\,u_1 : (\beta_1 - \beta_2\,\xi)\,u_2 : (\gamma_1 - \gamma_2\,\xi)\,u_3 \ldots$$

läßt sich der folgende paradoxe Vorgang vorhersagen. Die Beweglichkeiten u_1, u_2, u_3 sind jedenfalls positive Größen, so daß die Richtung der Diffusion von dem Vorzeichen des Klammerausdruckes abhängt. Es lassen sich nun bei passender Wahl der Beweglichkeiten und der Konzentrationen Kombinationen ausfindig machen, für welche $(\alpha_1 - \alpha_2\,\xi)$ das entgegengesetzte Vorzeichen hat als $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Es müßte dann nach der Theorie von Planck eine Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle eintreten, da die elektrischen Kräfte die osmotischen überkompensieren. Ein Beispiel einer solchen Kombination gibt

Silbernitrat: $\alpha_1 < 0{\cdot}1$ normal in der ersten Lösung,
$\alpha_2 = 0{\cdot}1$ normal mit normaler Salpetersäure in der zweiten Lösung.

Da $(\alpha_1 - \alpha_2\,\xi)$ für das Silbernitrat positiv, $\alpha_1 - \alpha_2$ aber negativ ist, so müßten die Silberionen aus der verdünnteren Lösung in die konzentriertere hinüberdiffundieren. Das hat Behn auch in der Tat experimentell nachweisen können.

Es ist, wie nicht verschwiegen werden soll, kaum abzusehen, wie man ohne Zugrundelegung der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation eine die besprochenen Diffusionsvorgänge so befriedigend beschreibende Theorie hätte aufstellen können.

---

[1]) Wiedemann, Annalen **62**, 54 (1897).

Dissoziationsgrad des Wassers.

Durch Kombination der Theorien von Nernst und Planck ist man imstande, n Dissoziationsgrad des Wassers auf elektrometrischem Wege mit großer enauigkeit zu bestimmen.

Ostwald hat zuerst darauf hingewiesen, daß man diese wichtige Konstante us der elektromotorischen Kraft einer Gaskette berechnen könnte, die aus zwei mit 'asserstoff gesättigten Platinelektroden besteht, von denen die eine in reines 'asser, die andere in eine verdünnte Säure getaucht ist. Bezeichnen wir die Konntration der Wasserstoffionen in dem Wasser mit C, in der verdünnten Säure mit 1, so würde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden betragen:

$$E = 0{\cdot}0002\ T \lg_{10} \frac{C_1}{C} + P \text{ Volt}$$

enn wir mit P die Potentialdifferenz zwischen der Säure und dem Wasser beichnen. Ostwald vernachlässigte die letztere Potentialdifferenz, wodurch, wie ernst hervorhob, sein Resultat eine wesentliche Einbuße an Genauigkeit erlitt.

Denken wir uns zwei mit Wasserstoff gesättigte platinierte Platinelektroden, on denen die eine in Salzsäure, die andere in Natronlauge taucht. Bezeichnen wir e Konzentration der Wasserstoffionen mit C'' in der Salzsäure, mit C' für die atronlauge, mit P die Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten, so trägt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden:

$$E = 0{\cdot}0002\ T \lg_{10} \frac{C''}{C'} + P \text{ Volt}$$

Schaltet man zwischen die beiden Lösungen, die gleiche molekulare Konzenation haben mögen, die gleich konzentrierte Lösung eines neutralen Salzes, z. B. ithiumchlorid, so läßt sich mit Hilfe der Formel von Planck die Potentialdifferenz wischen jeder der beiden Lösungen und der Lithiumchloridlösung berechnen.

Für die Temperatur von 25° C berechnet sich auf diese Weise die Potentialifferenz:

$$\text{H Cl} \mid \text{Li Cl} = 0{\cdot}0328 \text{ Volt}$$
$$\text{Li Cl} \mid \text{Na HO} = 0{\cdot}0140$$

o daß wir erhalten:

$$E + 0{\cdot}0468 = 0{\cdot}059 \lg_{10} \frac{C''}{C'}$$

der

$$\lg_{10} \frac{C'}{C''} = - \frac{E + 0{\cdot}0468}{0{\cdot}059}$$

araus kann das Verhältnis:

$$\frac{C'}{C''} = A$$

erechnet werden. Die angewendeten Lösungen seien 0·1 normal, dann beträgt ie Konzentration der Wasserstoffionen in der Salzsäure angenähert:

$$C'' = 0{\cdot}1 \frac{\lambda_{\text{H Cl}}}{\lambda_{\infty \text{H Cl}}}$$

nd die Konzentration der Wasserstoffionen in der Natronlauge:

$$C' = A \times 0{\cdot}1 \frac{\lambda_{\text{H Cl}}}{\lambda_{\infty \text{H Cl}}}$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Wasserstoffionen in reinem Wasser mit C, so muß:

$$C'_H \times C'_{OH} = C^2$$

sein, wenn C'_{OH} die Konzentration der Hydroxylionen in der Natronlauge bezeichnet. Es wird also:

$$C^2 = A \times 0{\cdot}1 \frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{\infty HCl}} \times 0{\cdot}1 \frac{\lambda_{NaHo}}{\lambda_{\infty NaHo}}$$

Wir gelangen somit, wenn A und die betreffenden Leitvermögen bekannt sind, zu einem sehr angenähert richtigen Ausdruck für die Konzentration der Wasserstoffionen in reinem Wasser, d. h. für den Dissoziationsgrad des Wassers.

R. Löwenherz[1]) hat einige derartige Gasketten untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten geführt worden:

E	$\frac{C'}{C''}$	C
Salzsäure und Natronlauge 0·01 normal		
0·5369 Volt	$1{\cdot}266 \times 10^{-10}$	$1{\cdot}075 \times 10^{-7}$
Salzsäure und Natronlauge 0·1 normal		
0·6460 Volt	$1{\cdot}789 \times 10^{-12}$	$1{\cdot}187 \times 10^{-7}$
Salzsäure und Kalilauge 0·1 normal		
0·6541 Volt	$1{\cdot}536 \times 10^{-12}$	$1{\cdot}134 \times 10^{-7}$

Löwenherz betrachtet den zweiten Wert als den zuverlässigsten, so daß wir nach seinen Messungen den Dissoziationsgrad des Wassers zu

$$1{\cdot}187 \times 10^{-7}$$

anzusetzen hätten.

Setzt man dem Wasser Alkohol zu, so geht der Dissoziationsgrad desselben stetig zurück. Die Versuche wurden mit 0·01 normalen Lösungen ausgeführt. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet p den Prozentgehalt der Lösungen an Alkohol, E die gemessene Potentialdifferenz, C die Konzentration der Wasserstoffionen:

p	E	C
0	0·5369 Volt	$1{\cdot}075 \times 10^{-7}$
7·4	0·545	$0{\cdot}92 \times 10^{-7}$
24·0	0·560	$0{\cdot}69 \times 10^{-7}$
41·8	0·579	$0{\cdot}47 \times 10^{-7}$
64·8	0·623	$0{\cdot}201 \times 10^{-7}$
86·6	0·687	$0{\cdot}0574 \times 10^{-7}$
92·6	0·726	$0{\cdot}0270 \times 10^{-7}$
97·4	0·779	$0{\cdot}0096 \times 10^{-7}$
99·8	0·840	$0{\cdot}0029 \times 10^{-7}$

Auf die beiden letzten Flüssigkeiten, die man als sehr verdünnte Auflösungen von Wasser in Alkohol betrachten kann, lassen sich die früher abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen unmittelbar anwenden. Bezeichnen wir demnach mit c die Konzentration der nicht dissoziierten Wassermolekeln, mit c_0 die Konzentration der Ionen, so muß:

$$c_0^2 = k\,c$$

sein, wo k eine Konstante ist, solange Druck und Temperatur konstant sind. Bezeichnen wir ferner mit V das Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht Wasser enthält, mit γ den Dissoziationsgrad des Wassers, so ist:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **20**, 282 (1896).

$$c = \frac{1 - \gamma}{V} = \frac{1}{V}$$

a γ gegen 1 sehr klein ist. Die Gleichgewichtsbedingung wird demnach:

$$c_0^2 = \frac{k}{V} \text{ oder } c_0 \sqrt{V} = \sqrt{k}$$

Das trifft für die beiden verdünntesten Wasserlösungen zu, denn es ergibt ch für:

$V = 870\ cm^3$ $\sqrt{k} = 0{\cdot}28 \times 10^{-7}$

$V = 11400$ „ $\sqrt{k} = 0{\cdot}30 \times 10^{-7}$

Für die konzentrierteren Wasserlösungen kann die einfache Gleichung der issoziationsisotherme nicht zutreffen.

Es ist von großem Interesse, hervorzuheben, daß ganz im Sinne der von ernst ausgesprochenen Anschauung die dissoziierende Wirkung des Lösungs-ittels nach den Messungen von Löwenherz in demselben Maße steigt wie seine ielektrizitätskonstante. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

p den Prozentgehalt an Alkohol,

d die Dielektrizitätskonstante der betreffenden Flüssigkeit, wie sich dieselbe durch Interpolation aus den Messungen von Tereschin ergibt,

$\sqrt{k} = c_0 \sqrt{V}$ die oben erläuterte Konstante.

p	d	$\sqrt{k} = c_0 \sqrt{V}$	$\frac{d}{\sqrt{c_0 \sqrt{V}}}$
0	84	46×10^{-8}	12×10^4
7·4	78	41×10^{-8}	12×10^4
24·00	67	34×10^{-8}	12×10^4
41·8	56	27×10^{-8}	11×10^4
64·8	43	15×10^{-8}	11×10^4
86·6	32	$7{\cdot}3 \times 10^{-8}$	12×10^4
92·6	29	$4{\cdot}7 \times 10^{-8}$	13×10^4
97·4	27	$2{\cdot}8 \times 10^{-8}$	16×10^4
99·8	26	$3{\cdot}0 \times 10^{-8}$	15×10^4

Die in der letzten Kolumne zusammengestellten Quotienten sind von einer nerkenswerten Konstanz.

Theorie der galvanischen Elemente.

Die in den grundlegenden Untersuchungen von Nernst auseinandergesetzten ıchauungen gestatten nun auch bestimmte Vorstellungen über das Zustandekommen elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes auszubilden.

Wir wissen, daß aus einer in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode, z. B. r Silberplatte in einer Silberlösung, die Einheit der Elektrizitätsmenge in die ung nicht eintreten kann, ohne gleichzeitig die ihr äquivalente Menge von erionen in die Lösung überzuführen und die Arbeit, die bei der Auflösung dieser Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Silbermenge geleistet wird, gibt die Potenlifferenz zwischen der Lösung und der Platte. Auflösung und Elektrizitätsegung, mithin auch Herstellung einer Potentialdifferenz sind vollkommen untrenn- Vorgänge. Es ist das eine Tatsache, auf die besonders Ostwald[1]) mit großem

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 9, 540 (1892).

Nachdruck hingewiesen hat und über die erst die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Licht verbreitete.

Soll sich also ein Metall in einer Säure auflösen, so muß es positiv geladene Ionen in die Lösung entsenden, die zurückbleibende, ursprünglich elektrisch neutrale Platte wird also eine negative Ladung annehmen. Die größere oder geringere Tendenz zur Entsendung der Ionen in die Lösung, die Lösungstension wie Nernst diese Tendenz genannt hat, wird nach unseren thermodynamischen Betrachtungen bestimmt durch die Größe

$$(\varphi_i - \varphi_m)\, \varepsilon n$$

wo φ_i, beziehlich φ_m die betreffenden Planckschen Funktionen für ein Ion, beziehlich ein Metallatom bezeichnen, εn gibt die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Metallmenge. Ist $\varphi_i - \varphi_m > 0$, so werden Ionen aus dem Metall in die Lösung übergehen; ist diese Differenz hingegen negativ, so werden die Ionen sich aus der Lösung auf der Elektrode abscheiden.

Nun enthält aber die Säure die positiv geladenen Wasserstoffionen, die sich dem Eintreten der positiv geladenen Metallionen widersetzen. Die Auflösung des Metalles kann daher nur erfolgen, wenn die Wasserstoffionen durch kräftige Oxydationsmittel, die leicht negativ geladenen Sauerstoff abgeben, vernichtet werden, oder wenn man durch einen Leiter, der negativ geladen ist, dafür Sorge trägt, daß sich die positiv geladenen Wasserstoffionen umladen und im elektrisch neutralen Zustand entweichen. Daher die alte Erfahrung, daß sich reines Zink in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst, daß aber die Auflösung des Zink erfolgt, sowie man dasselbe mit einem in die Lösung tauchenden Platindraht in Verbindung bringt, und zwar erscheint nun der Wasserstoff an dem Platin und nicht an dem Zink. Es bedarf nicht einmal eines Platindrahtes, sondern eine sporadische Verunreinigung des Zink durch Platin oder ein anderes Metall von geringerer Lösungstension als das Zink genügt, um den Auflösungsprozeß in Gang zu bringen. Diese Erscheinungen lassen sich mannigfach variieren. Taucht man z. B. das Zink und das Platin in eine neutrale Kaliumsulfatlösung, so löst sich das Zink auf, wenn man eine Säure an das Platin bringt, dagegen nicht, wenn man die Säure in die das Zink bespülende Lösung bringt. Die Wasserstoffionen können sich eben an dem Zink, das lebhaft Zinkionen zu entsenden strebt, nicht umladen, wohl aber an dem Platin, dessen Bestreben, Ionen zu entsenden, ein sehr geringes ist.

Das ist im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Grund, weshalb die Auflösung der Metalle nur bei gleichzeitigem Auftreten der bereits von de la Rive herangezogenen Lokalströme vonstatten gehen kann. Es läßt sich nun aber zeigen, daß man mit Hilfe der uns beschäftigenden Nernstschen Theorie die Intensität dieser Lokalströme berechnen und somit die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle vorher bestimmen kann.

Die elektromotorische Kraft der Kombination

Zn | Zinklösung || Säure | H_2 in Platin

beträgt nach den Nernstschen Formeln bei 18° C

$$\frac{0{\cdot}058}{2} \lg_{10} \frac{C_1}{C_{Zn}} - 0{\cdot}058 \lg_{10} \frac{C_2}{C_H}$$

oder

$$e = 0{\cdot}029 \lg_{10} \frac{C_1\, C_H^2}{C_2^2\, C_{Zn}}$$

wenn C_1, beziehlich C_2 die Konzentration der Zinkionen, beziehlich der Wasserstoffionen bezeichnet, die der Potentialdifferenz Null entsprechen. Bei normaler Ionenkonzentration

$$C_H = C_{Zn} = \frac{1}{n}$$

t nach Wilsmore, auf dessen Messungen wir alsbald zurückkommen,

$$e_1 = 0{\cdot}77$$

Es wird mithin:

$$e = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}029 \lg_{10} \frac{C_H^2}{C_{Zn}}$$

Ist das Zink, das sich in der Säure auflöst, mit einem fremden Metall verunreinigt, wie z. B. mit Blei, an dem sich infolge der Lokalströme der Wasserstoff ıtwickelt, so wird:

$$e = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}029 \lg_{10} \frac{C_H^2}{C_{Zn}} + A$$

ənn A den auf das verunreinigende Metall bezüglichen Korrektionswert angibt. n solcher muß hinzugefügt werden, da für das Fremdmetall C_2 einen anderen ert hat als für das Platin.

Damit nun die Auflösung des Zink überhaupt vor sich gehe, muß

$$e > o$$

n, und zwar wird die aufgelöste Zinkmenge sowohl als die ausgeschiedene asserstoffmenge der Stromintensität proportional sein. Also

$$\varsigma = fi = f\,\frac{e}{r}$$

$$f = 7{\cdot}52$$

eine Konstante, welche die von dem Strome 1 Amp. während einer Minute aus;chiedene Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff bei 18° C und 76 *cm* Druck gibt. Es ist also

$$\varsigma = 7{\cdot}52\,\frac{e}{r}$$

ın hat dann bei Benützung dieser Konstante die Auflösungsgeschwindigkeit zu ssen durch die Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff, die während einer Minute twickelt werden. Bezeichnen wir die Widerstandskapazität der Anordnung mit so ist:

$$r = \frac{\beta}{k}$$

nn k das spezifische Leitvermögen der verwendeten Lösung bezeichnet. Wir ıalten demnach:

$$\varsigma = 7{\cdot}52\,\frac{ke}{\beta}$$

$$= 7{\cdot}52\,\frac{k}{\beta}\left[A + 0{\cdot}029 \lg_{10} \frac{C_H^2}{C_{Zn}}\right]$$

Diese von Ericson-Aurén und Palmaer[1]) abgeleitete Formel ist durch :selben Forscher durch Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zink in :dünnter Salzsäure experimentell geprüft worden. Die beiden Ionenkonzen.tionen C_H und C_{Zn} wurden für das Stadium der Auflösung, bei dem 40% bis 50% ; Zink aufgelöst waren, durch graphische Interpolation ermittelt. Sie erhielten so:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 39, 1 (1901).

Konzentration der Salzsäure	C_H	C_{Zn}	k
0·05 norm.	0·0366	0·00832	0·0150
0·1	0·0814	0·00777	0·0322
0·2	0·1673	0·00702	0·0650
0·3	0·2520	0·00644	0·0974

Die Werte für die spezifischen Leitvermögen wurden mit Hilfe der gefundenen Werte für die Konzentrationen der Ionen sowie deren Beweglichkeiten berechnet. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate fanden sie

$$A = 4{\cdot}73; \qquad \beta = 0{\cdot}255$$

In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die unter Benützung dieser Werte mit Hilfe der abgeleiteten Formel berechneten Werte von ς den direkt gefundenen gegenübergestellt:

Konzentration der Salzsäure	ς gefunden	ς berechnet
0·05 norm.	0·050	0·050
0·1	0·130	0·128
0·2	0·288	0·295
0·3	0·480	0·475

Dieselben Forscher[1]) haben dann die von Ericson-Aurén bestimmte Auflösungsgeschwindigkeit des Zink in Schwefelsäure nach der obigen Formel berechnet. Sie benützten dabei denselben Wert der Widerstandskapazität ($\beta = 0{\cdot}255$), mußten aber für die Konstante A einen anderen Wert

$$A = 6{\cdot}868$$

einsetzen. Sie vermuten, daß sich bei der Auflösung des Zink in Schwefelsäure etwas saures Sulfat bildet, wodurch die Potentialdifferenz modifiziert wird. Mit Hilfe der angeführten Werte für A und β berechnen sich mit Hilfe der obigen Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit Werte, die mit den direkt gefundenen vollständig übereinstimmen:

Konzentration der Schwefelsäure	ς gefunden	ς berechnet
0·1 norm.	0·131	0·117
0·15	0·196	0·187
0·2	0·264	0·257
0·25	0·321	0·331
0·3	0·390	0·405
0·4	0·528	0·558
0·5	0·677	0·713

Wir haben also in beiden Fällen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung zu konstatieren.

Die älteren Versuche über die Geschwindigkeit der Auflösung der Metalle in Säuren können nicht zur Prüfung herangezogen werden, da bei denselben zu konzentrierte Säurelösungen in Anwendung kamen, die zu lokalen, theoretisch nicht faßbaren Temperaturerhöhungen Anlaß gaben.

Die bei der Auflösung der Metalle in Säuren stets beobachtete Induktionszeit, d. h. die Erscheinung, daß die Auflösungsgeschwindigkeit mit sehr kleinen Werten

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 45, 182 (1903).

einsetzt, dann bei normalem Reaktionsverlauf zu einem Maximum ansteigt, um später abzunehmen, würde sich nach der Theorie der Lokalströme so erklären, daß bei vorschreitender Lösung größere Flächen der verunreinigenden Metalle bloßgelegt werden, wodurch die Auflösungsgeschwindigkeit vergrößert wird. Das schließliche Absinken der Auflösungsgeschwindigkeit hat offenbar seinen Grund in der Verarmung der Lösung an Wasserstoffionen. Bei der Auflösung des Calciumkarbonates in Säuren tritt diese Induktionszeit nicht auf, es besteht also ein wesentlicher Unterschied zwischen der Auflösung der Metalle und den übrigen Reaktionen in heterogenen Systemen.

Wir erhielten früher für die Potentialdifferenz an einer in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode die Formel:

$$\pi = A - \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C_k$$

In einem konstanten Element, wie z. B. dem Daniellschen Element, haben wir nun die folgenden Potentialsprünge zu unterscheiden:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 + Cu\,SO_4 \mid Cu$$

Nehmen wir an, die beiden Sulfatlösungen seien von verschiedener Konzentration. Es betrage die Konzentration der Zinkionen in der Zinksulfatlösung C_1, die der Kupferionen in der Kupfersulfatlösung C_2. Da beiden Salzen sehr angenähert der gleiche Dissoziationsgrad zukommt und ferner ihre Ionen dieselbe Beweglichkeit haben, so können wir die Vorgänge auch so auffassen, als hätten wir die Potentialdifferenz:

$$C_1\,Zn\,SO_4 \mid C_2\,Zn\,SO_4 \quad \text{oder} \quad C_1\,Cu\,SO_4 \mid C_2\,Cu\,SO_4$$

in Rechnung zu bringen. Die elektromotorische Kraft der gesamten Kombination wird daher, da sich erfahrungsgemäß das Zink auflöst und das Kupfer abscheidet, durch den Ausdruck gegeben:

$$E = A - \frac{RT}{2\varepsilon} \lg C_1 + \frac{v-u}{v+u}\,\frac{RT}{2\varepsilon} \lg \frac{C_2}{C_1} - A' + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg C_2$$

$$= A - A' + \frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{v}{u+v} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

da für das von uns betrachtete Element in der früher abgeleiteten Formel

$$\mu = \mu' = 2$$

zu setzen ist. Sind die beiden Lösungen gleich konzentriert, so ist

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = 0$$

Dann ist also die gesamte elektromotorische Kraft von den absoluten Werten der Konzentrationen der beiden Lösungen unabhängig und an den Elektroden lokalisiert. Die chemische Natur des Anion der aufgelösten Kupfer- und Zinksalze muß nach unserer Formel für die elektromotorische Kraft des Elementes vollkommen irrelevant sein. Jahn[1]) fand dementsprechend:

$Cu, Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4, Zn$ . . . . . = 1·096 Volt
$Cu, Cu\,(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn\,(C_2H_3O_2)_2, Zn$ . . = 1·104

und ebenso fand F. Braun[2])

[1]) Wiedemann, Annalen 28, 498 (1886).
[2]) Ibid. 5, 182 (1878).

$Cu, Cu SO_4$ | $Zn SO_4 Zn$ . . . . . . = 1·088 Volt
$Cu, Cu Cl_2$ | $Zn Cl_2, Zn$ . . . . . . = 1·063
$Cu, Cu (C_2 H_3 O_2)_2$ | $Zn (C_2 H_3 O_2)_2, Zn$ . . = 1·069

$Cu, Cu SO_4$ | $Cd SO_4 Cd$ . . . . . . = 0·754 Volt
$Cu, Cu (NO_3)_2$ | $Cd (NO_3)_2 Cd$ . . . . = 0·723
$Cu, Cu Cl_2$ | $Cd Cl_2, Cd$ . . . . . . = 0·765

Es folgt aus unserer Formel, da

$$\frac{RT}{\varepsilon} \frac{v}{u+v} > 0$$

ist, daß, wenn man C_1 vergrößert, d. h. die Konzentration der Zinksulfatlösung erhöht wird, die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes sinkt, während umgekehrt eine Steigerung der Konzentration der Kupfersulfatlösung auch eine Steigerung der elektromotorischen Kraft des Daniellschen Elementes bedingen wird.

Alle diese Folgerungen der Theorie sind durch die Messungen von Alder Wright[1]) und F. Streintz[2]) bestätigt worden. Der letztere stellte Daniellsche Elemente zusammen nach dem Schema:

$$Zn \mid Zn SO_4 + m \text{ Liter } H_2O \parallel Cu SO_4 + n \text{ Liter } H_2O \mid Cu$$

Die elektromotorischen Kräfte dieser Kombinationen betrugen:

$$\frac{m}{n} = 1 \text{ (äquimolekulare Lösungen)}$$

m	E	m	E
1	1·114 Volt	16	1·114 Volt
2	1·114	32	1·114
4	1·113	64	1·112
8	1·114	128	1·107

$$\frac{m}{n} = 2$$

n	E	n	E
8	1·107 Volt	64	1·108 Volt
16	1·106	128	1·105
32	1·105	256	1·105

$$\frac{m}{n} = 8$$

n	E	n	E
8	1·099 Volt	64	1·098 Volt
16	1·098	128	1·099
32	1·097	256	1·101

$$\frac{m}{n} = 32$$

n	E	n	E
32	1·092 Volt	256	1·093 Volt
64	1·091	512	1·095
128	1·091		

[1]) Beibl. 6, 502 (1882); Wiedemann, Elektrizität 1, 798.
[2]) Ber. der Wiener Akademie 103 (1894); Zeitschr. für physik. Chemie 14, 5[illegible] (1894).

Stellt man umgekehrt einer konzentrierten Kupfersulfatlösung eine verntere Zinksulfatlösung gegenüber, so ergibt sich:

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$$

m	E	m	E
2	1·119 Volt	32	1·120 Volt
4	1·119	64	1·118
8	1·120	128	1·100
16	1·120		

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{8}$$

m	E	m	E
8	1·129 Volt	64	1·125 Volt
16	1·128	128	1·124
32	1·124	256	1·125

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{32}$$

m	E	m	E
32	1·143 Volt	128	1·136 Volt
64	1·1 4	256	1·130

Allein nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht stehen e Messungen in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie von Nernst.

Die Messungsresultate lassen sich darstellen durch die Formel:

$$E = A - B \lg_{10} \frac{m}{n}$$

zwar ergibt sich

$$A = 1{\cdot}1139, \; B = 0{\cdot}0177$$

$\frac{m}{n}$	E gefunden	E berechnet
1	1·1136	1·1139
2	1·1061	1·1086
8	1·0982	1·0979
32	1·0917	1·0873
$\frac{1}{2}$	1·1193	1·1192
$\frac{1}{8}$	1·1260	1·1299
$\frac{1}{32}$	1·1425	1·1405

Da Streintz bei 18° C seine Messungen ausführte, so muß gemäß der oben gestellten theoretischen Formel

$$B \lg_{10} \frac{m}{n} = \frac{v}{u+v} \frac{RT}{\varepsilon} \lg \frac{m}{n} = 0{\cdot}0207$$

ı, ein Wert, der mit dem tatsächlich gefundenen sehr angenähert übereinstimmt.

Für Elemente, deren eine Elektrode in bezug auf das Anion reversibel ist, wie Elemente von Latimer Clark, Weston, Warren de la Rue sowie das lomelelement von v. Helmholtz, gestaltet sich der theoretische Ausdruck für die ktromotorische Kraft wesentlich einfacher. Die Potentialdifferenz an der in bezug das Kation reversiblen Elektrode ist

$$\pi_1 = A - \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C$$

wenn C die Konzentration, μ die Wertigkeit der Kationen bezeichnet. Für die Potentialdifferenz an der in bezug auf das Anion reversiblen Elektrode erhalten wir:

$$\pi_2 = B + \frac{RT}{\mu' \varepsilon} \lg C$$

wo C dieselbe Bedeutung wie in der ersten Formel hat, μ' die Wertigkeit des Anion bezeichnet. Die elektromotorische Kraft des Elementes wird also betragen:

$$E = \pi_1 - \pi_2 = A - B - \frac{RT}{\varepsilon}\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu'}\right) \lg C$$

Da A und B von der Konzentration ganz unabhängig sind, ferner der Natur der Dinge nach der Faktor

$$\frac{RT}{\varepsilon}\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu'}\right)$$

nur positive Werte haben kann, so würde daraus folgen, daß man eine um so größere elektromotorische Kraft erzielt, je verdünnter die Lösung ist, mit der man das Element beschickt.

Auch für diese Folgerung der Theorie sprechen zahlreiche Erfahrungen. v. Helmholtz[1]) fand für sein Kalomelelement, daß die elektromotorische Kraft desselben durch fortschreitende Verdünnung der Zinkchloridlösung beliebig gesteigert werden kann. Alder Wright[2]) konstatierte, daß die elektromotorische Kraft des Clarkelementes mit steigender Verdünnung der Zinksulfatlösung steigt. Ebenso fand Jahn[3]) für das Element von Warren de la Rue ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit vorschreitender Verdünnung der Zinkchloridlösung:

Konzentration der Zinkchloridlösung	E
$ZnCl_2 + 25\ H_2O$	0·974 Volt
„ + 50	1·017
„ + 100	1·031

Es ist also Nernst mit Hilfe der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation und der beiden Hauptsätze der Thermodynamik gelungen, das lange diskutierte Problem über die Entstehung der Potentialdifferenzen in den galvanischen Elementen zu lösen. Die Nernstsche Theorie führt darauf hin, daß der Sitz der Potentialdifferenzen hauptsächlich an den Kontaktflächen zwischen den Elektroden und den Elektrolyten zu suchen sei, wo Ionen aus der Elektrode in die Lösung, beziehlich aus der Lösung in die Elektrode übertreten. Die Potentialdifferenzen zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen der Elektrolyte sind in der Regel gering. Das gilt in noch höherem Maße für die durch die Theorie von Planck normierten Potentialdifferenzen zwischen gleich konzentrierten Lösungen verschiedener Elektrolyte.

Einzelpotentiale. Kapillarelektrische Erscheinungen.

Die von Nernst ausgearbeitete Theorie gestattet, die elektromotorische Kraft einer beliebigen Kombination rechnerisch in die einzelnen Potentialdifferenzen zu

[1]) Ges. Abh. 2, 979.
[2]) Beibl. 7, 907 (1883).
[3]) Wiedemann, Annalen 28, 34 (1886).

legen, deren algebraische Summe sie ist. Es fragt sich nunmehr, ob und auf lchem Wege sich diese Einzelpotentiale messen lassen, eine Aufgabe, die lange unlösbar galt.

Es liegen zahlreiche Messungen über die Potentialdifferenzen vor, die zwei erogene Metalle in einem Elektrolyten zeigen, allein alle diese Messungen geben günstigsten Falle die Summe von zwei Potentialdifferenzen: beispielsweise bei der mbination:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu$$

Potentialdifferenzen

$$Zn \mid Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4 \mid Cu$$

nn wir den wahrscheinlich sehr geringen Wert der Potentialdifferenz Zn | Cu verhlässigen. Es wäre viel, wenn nicht alles gewonnen, wenn man die Potentialerenz der Flüssigkeit gegen eines der Metalle zu bestimmen imstande wäre, da n dann durch Subtraktion dieses Wertes von der elektromotorischen Kraft der Getkombination die Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem zweiten tall berechnen könnte.

Einen Weg zur Lösung dieser wichtigen Aufgabe eröffnet die von v. Helmholtz[1]) gestellte Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. Überall, wo ein Potensprung besteht, können wir die Existenz einer sogenannten Doppelschicht anmen, d. h. eine Ladung der beiden gegenüberstehenden Kontaktflächen mit entengesetzten Elektrizitäten. Diese Ladung läßt sich mit der eines Kondensators gleichen. Die Kapazität einer solchen Doppelschicht muß sehr groß sein, da die ierende Schicht zwischen den beiden geladenen Flächen nur von der Größenlnung des Molekularabstandes sein kann.

Wir setzen voraus, daß sich in einem Elektrolyten, beispielsweise in verdünnter ıwefelsäure, zwei Quecksilberelektroden einander gegenüberstehen, von denen die e, die wir mit H_0 bezeichnen wollen, eine sehr große unveränderliche Oberfläche ıen möge, während die Oberfläche s der zweiten Elektrode H klein und veränderı sei. Es betrage die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden

$$\psi_0 - \psi = y$$

r Zustand der großen Elektrode kann als von y unabhängig betrachtet werden, ihrend für alle als umkehrbar vorauszusetzenden Veränderungen der kleinen Elekde die Oberfläche s und die Potentialdifferenz y die unabhängigen Variabeln resentieren. Wir setzen voraus, durch das System werde die unendlich kleine Elekzitätsmenge $d\varepsilon$ geleitet, und zwar wollen wir dieselbe als positiv rechnen, wenn von H_0 nach H fließt. Durch den Strom wird an der veränderlichen Elektrode ıe Änderung sowohl der elektrischen Energie als der Oberflächenenergie herbeiführt, und zwar wird der Gesamtaufwand der Energie, der zur Einleitung dieser ränderung nötig ist, gegeben durch den Ausdruck:

$$dW = y\,d\varepsilon + \sigma\,ds$$

nn σ die längs der Einheit der Oberfläche wirkende Kraft bezeichnet.

Nach Lippmann kann man für die Elektrizitätsmenge als Funktion der Oberhe und der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden die Beziehung auflen:

$$d\varepsilon = X\,ds + s\,\frac{\partial X}{\partial y}\,dy$$

X eine alsbald näher zu bezeichnende Bedeutung hat. Durch Kombination dieser len Gleichungen ergibt sich:

---

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen 1, 925.

$$dW = (Xy + \sigma)\, ds + ys \frac{\partial X}{\partial y}\, dy$$

Dieser Ausdruck muß, da alle Veränderungen umkehrbar sein sollen, ein vollständiges Differential sein, es muß also

$$\frac{\partial W}{\partial s} = Xy + \sigma \text{ und } \frac{\partial W}{\partial y} = ys \frac{\partial X}{\partial y}$$

sein. Differentiieren wir die erste dieser beiden Gleichungen nach y, die zweite nach s und subtrahieren wir die beiden so erhaltenen Gleichungen von einander, so ergibt sich:

$$X + \frac{\partial \sigma}{\partial y} = o$$

Nach der soeben angedeuteten Theorie von v. Helmholtz kommt nun die ganze Potentialdifferenz zwischen den Quecksilberelektroden und dem Elektrolyten durch die Entstehung von Doppelschichten zustande, von denen die eine in dem Quecksilber, die andere in dem Elektrolyten liegt. Es mögen die Dichten der Ladungen in den beiden Elektroden mit h_o, beziehlich mit h bezeichnet werden, die Dicke der Schicht mit δ, mit F endlich das Potential des Elektrolyten, so haben wir gemäß einem bekannten Satze der Elektrizitätslehre zu setzen:

$$\psi_o - F = 4\pi h_o \delta \text{ und } \psi - F = 4\pi h \delta$$

so daß sich ergibt:

$$\psi_o - \psi = 4\pi\delta\, (h_o - h)$$

Die hindurchgeleitete Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ bedingt, falls die Elektroden polarisierbar sind, eine Änderung der Doppelschichten, so daß wir setzen können:

$$d\varepsilon = -d\,(sh) = -h ds - s \frac{\partial h}{\partial y}\, dy$$

Durch Vergleich dieses Ausdruckes mit dem oben angeführten von Lippmann ergibt sich:

$$h = -X$$

und da wir erhalten hatten:

$$X + \frac{\partial \sigma}{\partial y} = o$$

so kommt:

$$h = -X = \frac{\partial \sigma}{\partial y}$$

Für das Maximum der Oberflächenspannung ist:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = o$$

also auch

$$h = -X = o$$

und mithin

$$\psi = F$$

d. h. die Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyten und der auf das Maximum der Oberflächenspannung gebrachten Elektrode ist gleich Null. Daraus ergibt sich eine Methode, um die Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten zu messen. Man bestimmt zu diesem Ende die Potentialdifferenz, die man zwischen dem Elektrolyten und dem Quecksilber herstellen muß, um das letztere auf das Maximum der Oberflächenspannung zu bringen. Dieselbe muß der Potentialdifferenz, die anfänglich zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten bestand, gleich und entgegengesetzt sein.

Diese von Bichat und Blondlot[1]) angewendete Methode hat zwei Übel·
inde. Erstens ist das Quecksilber in Berührung mit vielen Elektrolyten, z. B. mit
ıpfersulfatlösung ganz unbeweglich, so daß die Einstellung auf die maximale Ober-
chenspannung undurchführbar wird. Andererseits ist gerade in der Nähe der
aximalen Oberflächenspannung die Empfindlichkeit der Quecksilberoberfläche im
inimum, so daß Einstellungsfehler schwer zu vermeiden sind.

Nehmen wir an, die oben aufgestellten Beziehungen gelten bis zur Herstellung
r maximalen Oberflächenspannung. Für eine isolierte Quecksilbermasse ergibt sich
ınn durch Integration der Gleichung:

$$d\varepsilon = X\,ds + s\,\frac{\partial X}{\partial y}\,dy = o$$

$$Xs = \text{const.}$$

h. eine fortwährend gedehnte, isolierte Quecksilbermasse muß sich dem Zustande
ihern, wo die Oberflächenspannung im Maximum und mithin h, also die Potential-
ifferenz zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten, in dem es sich befindet,
eich Null ist.

Diese Dehnung bis zum Maximum der Oberflächenspannung kann man durch
hnelles Abtropfen einer Quecksilbermasse erzielen; eine solche Tropfelektrode
äre also ein Mittel, um einen Elektrolyten ohne Potentialsprung mit dem Elektro-
eter zu verbinden.

Bei der experimentellen Verwertung dieses zuerst von Ostwald[2]) angeregten
edankens hatte man mit mancherlei Schwierigkeiten zu kämpfen. Es gelang vor
llen Dingen nur schwer, zwei miteinander vollkommen vergleichbare Elektroden zu
rhalten, so daß die verschiedenen Experimentatoren, die mit den Tropfelektroden
rbeiteten, stark voneinander abweichende Resultate erhielten. Ostwald fand
wischen einem Metall und den Lösungen seiner Salze nicht unbedeutende Potential-
ifferenzen, während dieselben nach Pellat[3]) gleich Null sein sollten. Exner und
'uma[4]) kamen wieder zu anderen Resultaten, so daß eine ziemliche Verwirrung
errschte, die durch die oft sehr leidenschaftlichen Kontroversen nicht wesentlich
eklärt wurde.

Im Daniellschen Element, um nur ein Beispiel anzuführen, haben wir die
'otentialsprünge

$$Cu \mid Cu\,SO_4 + Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4 \mid Zn$$

u unterscheiden, wenn wir von der Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen
rieder absehen. Hätte Pellat Recht, demzufolge:

$$Cu \mid Cu\,SO_4 = Zn \mid Zn\,SO_4 = o$$

st, so müßte der Potentialsprung an dem Kontakt der beiden heterogenen Flüssig-
eiten der den Ausschlag gebende sein. Ostwald fand aber:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 = 0{\cdot}73 \text{ Volt};\quad Cu \mid Cu\,SO_4 = -0{\cdot}38 \text{ Volt}$$

ːxner und Tuma:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 = 1{\cdot}314 \text{ Volt};\quad Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu = -0{\cdot}313 \text{ Volt}$$

nd Miesler:[5])

[1]) Comptes rendus **100**, 791 (1885).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **1**, 583 (1887).
[3]) Annales chim. et phys. [6] **19**, 556 (1890).
[4]) Beibl. **13**, 178 (1889).
[5]) Ibid. **12**, 375 (1888).

$Zn \mid Zn\,SO_4 = 1{\cdot}06$ Volt; $Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 = 0{\cdot}22$ Volt
$Cu\,SO_4 \mid Cu = -\,0{\cdot}22$ Volt.

Darin stimmen die zuletzt angeführten Beobachter alle überein; daß die Potentialsprünge an dem Kontakt der Metalle und der Elektrolyte die stärksten sind, für die absoluten Werte dieser Potentialdifferenzen hat aber jeder der Experimentatoren einen anderen Wert gefunden. Daß man bei der Summierung dieser Potentialdifferenzen die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes erhält, beweist für die Richtigkeit der Einzelwerte gar nichts, sondern spricht nur für die Konstanz des Fehlers. Die Ostwaldschen Werte verdienten von allem Anfang an das größte Zutrauen, da sie der durch so viele andere Messungen bestätigten Theorie am meisten entsprachen.

Der Grund für diesen Mißerfolg konnte sowohl in einer Lücke der theoretischen Grundlage der Methode, als auch in einem Experimentierfehler gesucht werden.

Es ist Paschen[1]) in der Tat gelungen, einen bis dahin bei der Benützung der Tropfelektroden begangenen Fehler aufzufinden und durch dessen Vermeidung einen Fortschritt in der ganzen Frage anzubahnen. Der von Paschen gefundene Fehler bestand darin, daß man die Ausflußöffnung der Elektrode in den Elektrolyten tauchen ließ. Abgesehen davon, daß dadurch eine sekundäre Ladung des stäubenden Quecksilbers ermöglicht wird, zieht sich auch die elektrolytische Lösung allmählich in die Kapillare hinein, wodurch ganz unkontrollierbare chemische Einwirkungen auf das Quecksilber herbeigeführt werden. Paschen läßt daher den zusammenhängenden aus der Kapillare austretenden Strahl in Luft fließen und richtet den Apparat so ein, daß der Quecksilberstrahl den Elektrolyten genau an der Stelle trifft, wo er anfängt, sich in einzelne Tropfen aufzulösen. Bei dieser Einstellung ergaben ihm seine sämtlichen Elektroden untereinander übereinstimmende Werte. Diese Übereinstimmung hörte aber sofort auf, wenn man die Elektroden in die Flüssigkeit tauchen ließ.

Die Zahl der mit diesen verbesserten Elektroden ausgeführten Untersuchungen ist noch nicht groß und einige der bisher erhaltenen Resultate unterliegen ernsten Bedenken.

Paschen fand, um ein Beispiel anzuführen, folgende Potentialdifferenzen ausgedrückt in Bruchteilen des angewendeten Normal-Daniell von der elektromotorischen Kraft 1·076 Volt:

$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \ldots = 0{\cdot}4313$ Daniell
$Zn \mid Zn\,SO_4 \ldots = 0{\cdot}5382$
$Cu \mid Cu\,SO_4 \ldots = -\,0{\cdot}0194$

Die Summe dieser Einzelwerte beträgt:

0·9889 Daniell

Paschen suchte den Wert für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektrolyten auf folgende Weise zu kontrollieren. Untersucht man die Kombination:

$$M \mid F_1 \mid F_2 \mid S$$

wo S den Quecksilberstrahl bezeichnet, sowie

$$M \mid F_1 \mid S$$

so erhält man nach dem Spannungsgesetz:

$$M \mid F_1 \mid F_2 \mid S = M \mid F_1 + F_1 \mid F_2 + F_2 \mid S + M \mid Hg$$
$$M \mid F_1 \mid S = M \mid F_1 + F_1 \mid S + M \mid Hg$$

[1]) Wiedemann, Annalen 41, 42 (1890).

Nun soll der Voraussetzung gemäß:

$$F_2 \mid S = F_1 \mid S = o$$

sein, man erhält dann also durch Subtraktion der beiden obigen Gleichungen die Potentialdifferenz $F_1 \mid F_2$.

Paschen fand:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid S\ .\ . = 0{\cdot}9695 \text{ Daniell}$$
$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid S\ .\ . = 0{\cdot}5187 \text{ „}$$

Also:

$$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 = 0{\cdot}4508 \text{ Daniell.}$$

Und ebenso:

$$S \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu = 0{\cdot}4870 \text{ Daniell}$$
$$S \mid Cu\,SO_4 \mid Cu = 0{\cdot}0375$$

Also:

$$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 = 0{\cdot}4495 \text{ Daniell.}$$

Die beiden Werte stimmen also untereinander vortrefflich überein. Es ist aber nicht zu vergessen, daß diese Übereinstimmung zwar für die Sorgfalt und die Geschicklichkeit des Experimentators spricht, dagegen nicht ausschließt, daß sämtliche Werte mit einem konstanten Fehler behaftet sind. Die hohen Werte für die Potentialdifferenz zwischen den Lösungen der beiden Sulfate sind, wie schon Ostwald hervorgehoben hat, sehr unwahrscheinlich, da nach der Nernst-Planckschen Theorie, die sich in so vielen Fällen vortrefflich bewährt hat, diese Potentialdifferenz für gleich konzentrierte Lösungen gleich Null sein muß und nach den Messungen von Nernst und Pauli auch tatsächlich gleich Null ist.

Die oben entwickelte Theorie von v. Helmholtz hat also offenbar Lücken. Smith[1]) hat daher einige Folgerungen dieser Theorie einer sorgfältigen experimentellen Prüfung unterzogen.

Es mögen sich in einem Elektrolyten zwei Elektroden befinden, zwischen denen eine zur kontinuierlichen Zersetzung des Elektrolyten ungenügende Potentialdifferenz hergestellt sei. Es sollen dann nach v. Helmholtz die beiden Elektroden gleichwertig sein mit zwei Kondensatoren, die durch den Elektrolyten von dem Widerstand R miteinander leitend verbunden sind. Beträgt die Dauer des Ladungsstromes τ Zeiteinheiten, so ist die gesamte dem Kondensatorsystem zugeführte Elektrizitätsmenge gegeben durch das Integral

$$\int_0^\tau e\,dt$$

Die beiden Kondensatorplatten A und B (Fig. 5) sollen zuerst leitend miteinander verbunden sein, dann ist die Potentialdifferenz zwischen denselben gleich Null, während sich die beiden Grenzflächen des Elektrolyten, d. h. die beiden Platten A′ und B′ auf dem natürlichen Potential π_n befinden. Schalten wir nunmehr in den äußeren Kreis von dem Widerstande R′ die Potentialdifferenz π_e ein, so wird das System von dem kurzdauernden Ladungsstrome

$$\int_0^\tau e\,dt$$

Fig. 5.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 32, 433 (1900).

durchflossen. Die Platte B möge dauernd auf dem Potential Null erhalten werden und es betrage nach Ablauf des Ladungsstromes das Potential von

$$A : \pi; \text{ von } A' : \pi' \text{ und von } B' : \pi''$$

Es läßt sich dann leicht eine Beziehung zwischen der äußeren Potentialdifferenz π_e, den Kapazitäten c_1 und c_2 der beiden Kondensatoren sowie der Intensität des Ladungsstromes auffinden. Dem Kondensator A A′ fließt die Elektrizitätsmenge

$$\int_0^\tau e\,dt = c_1\,(\pi - \pi')$$

zu, so daß:

$$\pi - \pi' = \frac{1}{c_1}\int_0^\tau e\,dt$$

ist. Für den zweiten Kondensator, dessen eine Platte dauernd auf dem Potential Null gehalten wird, erhalten wir:

$$\pi'' = \frac{1}{c_2}\int_0^\tau e\,dt$$

Nun muß aber nach Ablauf des Ladungsstromes die Summe der Potentialdifferenzen zwischen den Kondensatorplatten der äußeren Potentialdifferenz gleich und entgegengesetzt sein, wir erhalten demnach:

$$\pi_e = \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}\right)\int_0^\tau e\,dt$$

Ferner ist offenbar

$$\pi = \pi_e$$

weiter wird unter Berücksichtigung der natürlichen Potentialdifferenz π_n:

$$\pi' = \pi_e - \pi_n - \frac{1}{c_1}\int_0^\tau e\,dt$$

und

$$\pi'' = \frac{1}{c_2}\int_0^\tau e\,dt - \pi_n = \pi'$$

Ist nun der Kondensator A A′ gegenüber dem Kondensator B B′ sehr groß, so wird $\frac{1}{c_1}$ gegen $\frac{1}{c_2}$ sehr klein, so daß wir mit großer Annäherung erhalten:

$$\pi_e = \frac{1}{c_2}\int_0^\tau e\,dt$$

und weiter

$$\pi' = \pi_e - \pi_n = \pi'', \text{ oder da } \pi_e = \pi$$

ist:

$$\pi - \pi' = \pi_n$$

Die zugeschaltete Potentialdifferenz ändert dann also nur das Potential an dem kleinen Kondensator, es müßte also in einem Kapillarelektrometer die Änderung der

Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode der zugeschalteten äußeren Potentialdifferenz gleichwertig sein. Nun ist aber die Analogie zwischen unserem System von zwei Kondensatoren und dem Kapillarelektrometer nicht streng durchführbar, da die beiden Elektroden des Elektrometers polarisiert werden und durch das Bestreben derselben, zu der natürlichen Potentialdifferenz zurückzukehren, ein Depolarisationsstrom geweckt wird. Da die Polarisation an der großen Elektrode gegenüber der an der kleinen Elektrode vollständig vernachlässigt werden kann, so müßte der Depolarisationsstrom eine Funktion von π'' sein. Es würde sich demnach ergeben:

$$\pi' - \pi'' = R\,f(\pi'')$$

und

$$\pi_e - \pi = R'\,f(\pi'')$$

also da

$$\pi - \pi' = \pi_n$$

ist:

$$\pi'' + (R + R')\,f(\pi'') = \pi_e - \pi_n$$

d. h. das Potential an der kleinen Elektrode würde sich langsamer ändern, als bei Vernachlässigung der Depolarisation zu erwarten wäre. Da R' jedenfalls gegen R zu vernachlässigen ist, so müßte bei verschiedenen Werten von R die kapillare Elektrode ein verschiedenes Potential haben; d. h. die Kurve, welche die Oberflächenspannung als Funktion der eingeschalteten äußeren Potentialdifferenz darstellt, müßte für verschiedene Werte von R verschieden ausfallen. Die Messungen von Smith haben erwiesen, daß dieser Einfluß der Depolarisation in der Tat erkennbar, aber außerordentlich gering ist, so daß die erste Annahme der Theorie von v. Helmholtz den Tatsachen sehr angenähert entspricht.

Nach der zweiten Annahme soll nun der Einfluß der Potentialdifferenz auf die Oberflächenspannung ein rein elektrostatischer sein. Aus dieser Annahme ergeben sich einige experimentell prüfbare Folgerungen.

Zwischen gleich konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumjodid kann nach der Theorie von Planck keine Potentialdifferenz bestehen, da die Ionen die gleiche Beweglichkeit haben. Gesetzt nun, man habe für zwei gleich konzentrierte Lösungen der genannten Salze die Kurven ermittelt, welche die Beziehung zwischen der eingeschalteten äußeren elektromotorischen Kraft und der Oberflächenspannung geben. Smith benützte hauptsächlich den absteigenden Ast der Kurve, da auf demselben die Oberflächenspannungen mit großer Schärfe zu messen sind. Gesetzt, es sei:

π_e die eingeschaltete elektromotorische Kraft, die zur Herstellung einer bestimmten Oberflächenspannung in einer Chlorkaliumlösung nötig ist,

π'_e die nötige elektromotorische Kraft, um dieselbe Oberflächenspannung in einer gleich konzentrierten Kaliumjodidlösung herzustellen.

Die Messungen von Smith ergaben, daß die Kurven sehr angenähert parallel verlaufen, daß also:

$$\pi_e - \pi'_e = \text{const.}$$

ist. Beträgt die natürliche Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und der Kaliumchloridlösung π_n, zwischen Quecksilber und der Kaliumjodidlösung π'_n, so muß bei gleicher Oberflächenspannung $\pi_e - \pi_n$, d. h. die Potentialdifferenz zwischen der Lösung und der kapillaren Elektrode gleich groß sein, also:

$$\pi_e - \pi_n = \pi_e' - \pi'_n \text{ oder } \pi_n - \pi'_n = \pi_e - \pi'_e = a$$

wo a den Abstand der beiden parallelen Kurven angibt.

Formiert man das Element:

Hg, K Cl-Lösung | K J-Lösung Hg

so ist dessen elektromotorische Kraft, da die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen gleich Null ist:

$$\pi_n - \pi'_n = b = a$$

Diese Beziehung $b = a$ trifft, wie Smith gefunden hat, mit großer Annäherung zu:

Konzentration der beiden Lösungen	a	b
0·1 norm.	0·3496 Volt	0·3502 Volt
0·05	0·3371	0·3381

Eine weitere Folgerung wäre: Gesetzt, es seien:

$$\pi_{n2},\ \pi_{n10},\ \pi_{n20}$$

die natürlichen Potentialdifferenzen zwischen der großen Elektrode und $\frac{1}{2}$, beziehlich $\frac{1}{10}$, beziehlich $\frac{1}{20}$ normalen Kaliumchloridlösung.

Es seien ferner

$$\pi_{e2},\ \pi_{e10},\ \pi_{e20}$$

die elektromotorischen Kräfte, die eingeschaltet werden müssen, um eine bestimmte Oberflächenspannung herzustellen. Wäre die Oberflächenspannung nur durch die elektrostatischen Einflüsse bedingt, so müßte:

$$\pi_{e2} - \pi_{n2} = \pi_{e10} - \pi_{n10} = \pi_{e20} - \pi_{n20}$$

sein. Bezeichnet man ferner mit π_1 die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$Hg, Hg_2 Cl_2 \tfrac{1}{10} K Cl \mid \tfrac{1}{2} K Cl, Hg_2 Cl_2 Hg$$

mit π_2 die des Elementes:

$$Hg, Hg_2 Cl_2 \tfrac{1}{20} K Cl \mid \tfrac{1}{10} K Cl, Hg_2 Cl_2 Hg$$

so müßte:

$$\pi_1 = \pi_{n10} - \pi_{n2} + \pi\left(\tfrac{1}{10} - \tfrac{1}{2}\right)$$

$$\pi_2 = \pi_{n20} - \pi_{n10} + \pi\left(\tfrac{1}{20} - \tfrac{1}{10}\right)$$

sein. Gemäß der Theorie von Nernst ist:

$$\pi\left(\tfrac{1}{20} - \tfrac{1}{10}\right) = 0{\cdot}0003;\quad \pi\left(\tfrac{1}{10} - \tfrac{1}{2}\right) = 0{\cdot}0007$$

Volt. Gemessen wurde:

$$\pi_1 = 0{\cdot}0359 \text{ Volt};\quad \pi_2 = 0{\cdot}0162 \text{ Volt}$$

Es ist demnach:

$$\pi_{n20} - \pi_{n10} = 0{\cdot}0165;\quad \pi_{n10} - \pi_{n2} = 0{\cdot}0366$$

während sich aus den Kapillarkurven die stark abweichenden Werte:

$$\pi_{n20} - \pi_{n10} = 0{\cdot}0331;\quad \pi_{n10} - \pi_{n2} = 0{\cdot}0670$$

ergaben. Nun sind die von Smith verwendeten Lösungen jedenfalls zu konzentriert, um für dieselben eine strenge Gültigkeit der Nernstschen Formeln annehmen zu dürfen, allein die großen Differenzen zwischen den erwarteten und den gefundenen Werten sind durch diesen Umstand allein nicht zu erklären. Es müssen also außer den elektrostatischen Einflüssen noch andere Instanzen für die Oberflächenspannung bedingend sein, die Theorie von v. Helmholtz entspricht also nicht vollkommen den Tatsachen.

Erwähnt mag noch werden, daß nach einer theoretischen Studie von J. J. van Laar[1]) die Oberflächenspannung (γ) sich als Funktion der eingeschalteten äußeren Potentialdifferenz (E) durch eine Gleichung von der Gestalt:

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 41, 385 (1902).

$$\gamma = a + bE - cE^2$$

ırstellen läßt, die den Messungen von Smith vollkommen entspricht. Auch ın Laar kommt zu dem Resultat, daß die Helmholtzsche Theorie Lücken haben uß. Der ansteigende und der absteigende Ast der die Oberflächenspannung als unktion der eingeschalteten Potentialdifferenz darstellenden Kurve sind nicht Äste ıner durchlaufenden Parabel, sondern es sind die Äste zweier ganz verschiedenen 'arabeln, die in dem Punkte zusammentreffen, wo die Potentialdifferenz zwischen der lektrode und dem Elektrolyt gleich Null ist. Dieser Punkt entspricht nach van .aar zwar sehr angenähert, aber durchaus nicht genau dem Maximum der Oberlächenspannung der veränderlichen Elektrode.

Die Helmholtzsche Theorie, die die ganze Potentialdifferenz der Entstehung on Doppelschichten an den Elektroden zuschreibt, muß die kurz dauernden Ströme, ie man bei der Verbindung eines Kapillarelektrometers mit einer Elektrizitätsquelle eobachtet, als Ladungsströme ansehen, die aufhören, wenn die Potentialdifferenzen n den Elektroden der äußeren Potentialdifferenz das Gleichgewicht halten. Es nterliegt nun aber gar keinem Zweifel, wie Warburg zuerst hervorgehoben hat, aß sich an den Quecksilberoberflächen Salze dieses Metalles bilden, und auch bei chnellem Tropfen des Quecksilbers findet, wie Paschen nachgewiesen hat, eine hemische Wechselwirkung zwischen diesem und dem Elektrolyten statt.

Wird nun ein Kapillarelektrometer mit einer Elektrizitätsquelle in Berührung ebracht, so wird an der Kathode die Quecksilberlösung verdünnter, an der Anode ingegen konzentrierter. Das Kapillarelektrometer wird also ein Konzentrationslement, der vermeintliche Ladungsstrom, den man nach Warburg als einen eitungsstrom anzusehen hat, wird aufhören, sowie das durch die verschiedene Konentration der Lösungen an den beiden Elektroden bedingte Potentialgefälle, das, vie die oben entwickelte Theorie der Konzentrationsströme erkennen läßt, dem ußeren Potentialgefälle entgegengesetzt ist, dem letzteren das Gleichgewicht hält.

Nernst hat in seinem 1896 ausgearbeiteten Bericht über Kontaktelektrizität ine Theorie für die Wirkungsart der Tropfelektroden aufgestellt, deren Grundedanke der folgende ist:

Es treten jedenfalls an der Berührungsfläche des Quecksilbers mit der elektroytischen Flüssigkeit Quecksilberionen in die letztere. Es besteht also zwischen jeder ler Quecksilberelektroden und der elektrolytischen Flüssigkeit eine Potentialdifferenz, eren Größe durch die Formel:

$$\pi = A - \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C_{Hg}$$

egeben ist. So lange

$$A < \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C_{Hg}$$

st, treten Quecksilberionen an die Elektrode heran und es sammeln sich die Anionen n der Trennungsfläche der Elektrode und des Elektrolyten.

Dieselbe Potentialdifferenz bildet sich an jedem fallenden Tropfen des in dem lektrolyten zerstäubenden Quecksilbers aus; derselbe reißt infolge davon Quecklberionen mit sich, so daß die Konzentration des Quecksilbersalzes an der tropfenen Elektrode kleiner wird als an der betropften. An der letzteren muß daher die onzentration des Quecksilbersalzes allmählich steigen.

Ist

$$A > \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg C_{Hg}$$

so tritt der umgekehrte Vorgang ein. Jedenfalls wird der Apparat durch das Spiel der tropfenden Elektrode ein Konzentrationselement, dessen elektromotorische Kraft dargestellt werden kann durch die Formel:

$$E = \frac{RT}{\mu \varepsilon} \lg \frac{x}{c}$$

wenn x die Konzentration der Quecksilberionen an der tropfenden, c dieselbe Konzentration an der betropften Elektrode bezeichnet. Die Änderung der Konzentration der Ionen ist natürlich infolge der ungeheuren elektrostatischen Ladungen derselben nur gering. Es wird sich überdies ein stationärer Zustand herstellen, wenn die tropfende Elektrode in der Zeiteinheit ebenso viele Quecksilberionen mit sich führt, als durch Diffusion in die an Quecksilberionen ärmeren Schichten hineingetrieben werden.

Durch eine äußerst sinnreiche Anordnung ist es Palmaer[1]) gelungen, die Konzentrationsverminderung an der tropfenden und die Konzentrationsvergrößerung an der betropften Elektrode nachzuweisen. Er ermittelte die Potentialdifferenz der beiden Elektroden gegen eine dritte, an der sich die Konzentration der Quecksilberionen nicht ändern konnte. Alle drei Elektroden befanden sich zunächst auf demselben Potential, so wie das Tropfen begann, mußte die tropfende Elektrode positiv, die betropfte Elektrode hingegen negativ gegen die unveränderliche Elektrode werden.

Es bezeichne:

A die Quecksilberfläche der unveränderlichen Elektrode;
B die Quecksilberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit an der tropfenden Elektrode;
C die Quecksilberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit an der betropften Elektrode.

Es wurden folgende Potentialdifferenzen gemessen:

	A/B
Vor dem Tropfen	+ 0·012 bis 0·011 Volt
Tropfen 2 Minuten	+ 0·113 Volt
„ 7 „	+ 0·147
„ 11 „	+ 0·153
„ 25 „	+ 0·153
„ 35 „	+ 0·153
Tropfen unterbrochen, die Flüssigkeit durchgerührt	+ 0·005

	A/C
Vor dem Tropfen	+ 0·001 Volt
Tropfen 5 Minuten	— 0·040
„ 10 „	— 0·044
„ 15 „	— 0·043
„ 25 „	— 0·044
„ 35 „	— 0·045
Tropfen unterbrochen, die Flüssigkeit durchgerührt	— 0·001

J. Billitzer[2]) hat bei der Wiederholung dieser Versuche von Palmaer gefunden, daß die von dem letzteren gemessenen Potentialdifferenzen zwischen der Meßelektrode und der parasitischen Elektrode nicht ganz eindeutig beweisend für die

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 25, 265 (1898).
[2]) Ibid. 48, 513 (1904).

zu suchenden Konzentrationsänderungen sind. Er fand, daß die Erscheinungen ganz andere werden, wenn die Quecksilbertropfen den Elektrolyten zwischen der Meßelektrode und der parasitischen Elektrode nicht durchsetzen, was er dadurch erreichte, daß er die letztere oberhalb der Meßelektrode anbrachte. Es ließ sich ein stetiger Potentialabfall zwischen der tropfenden und der betropften Elektrode nachweisen, der sich durch Einschaltung eines Widerstandes beseitigen ließ. Diese Potentialdifferenz sowie die meisten an Tropfelektroden beobachteten Anomalien ließen sich in befriedigender Weise durch die Annahme erklären, daß die Lösungstension des Quecksilbers umso größer ist, je größer seine Oberflächenspannung ist.

Entfernt man die „natürliche" Potentialdifferenz zwischen der tropfenden und der betropften Elektrode dadurch, daß man beide durch einen Widerstand schließt, so gibt die Potentialdifferenz zwischen der Meßelektrode und der parasitischen Elektrode einen eindeutigen Beweis für die durch das Tropfen des Quecksilbers herbeigeführten Konzentrationsänderungen. Er verwendete verschieden konzentrierte Lösungen von Quecksilbersalzen, die er durch die Potentialdifferenz charakterisierte, welche Quecksilber in ihnen gegen die alsbald näher zu charakterisierende $\frac{1}{10}$ Normalelektrode von Ostwald gab. Dabei machte er die interessante Beobachtung, daß der von der Nernstschen Theorie vorhergesehene Umkehrpunkt in der Tat existiert. Derselbe liegt, wenn man die Potentialdifferenz einer mit Wasserstoff gesättigten Platinelektrode gegen normale Schwefelsäure gleich Null setzt, bei

$$-0{\cdot}40 \text{ Volt}$$

d. h. in Lösungen, die gegen die $\frac{1}{10}$ Normalelektrode eine größere Potentialdifferenz zeigen, löst sich das Quecksilber auf; in Lösungen hingegen, die eine kleinere Potentialdifferenz zeigen, scheidet sich das Quecksilber aus.

Das Hauptresultat der Messungen von Palmaer bleibt also bestehen, daß die Konzentration der Quecksilberionen an der tropfenden Elektrode eine andere ist als an der betropften Elektrode. Es konnte das nicht zweifelhaft sein, da es Palmaer[1]) gelungen war, die Konzentrationsverminderung an der tropfenden Elektrode und die Konzentrationsvermehrung an der betropften Elektrode durch rein chemische Mittel nachzuweisen. Er bediente sich bei diesen Versuchen, um möglichst kräftige Wirkungen zu erzielen, einer Elektrode, aus deren feinen Öffnungen durch einen Druck von beiläufig 5 Atmosphären 102 sehr feine Quecksilberstrahlen ausgepreßt wurden. Die Quecksilbermasse zerstäubte in sehr verdünnten Auflösungen von Merkuronitrat, die vorher energisch bei Luftzutritt mit Quecksilber durchgeschüttelt waren, damit sie die Zusammensetzung annahmen, die dem Gleichgewicht zwischen Quecksilber und gelöstem Merkuronitrat entspricht. Die Lösungen gaben bei Zusatz von Schwefelwasserstoff eine braune Färbung und der Quecksilbergehalt jeder einzelnen Lösung ließ sich mit hinreichender Genauigkeit durch einen kolorimetrischen Vergleich der jeweiligen Lösung mit einer Standardlösung von gewichtsanalytisch ermitteltem Quecksilbergehalt bestimmen. Genügt diese Methode auch nicht zur scharfen quantitiven Bestimmung des Quecksilbers, so ist sie doch hinreichend empfindlich, um Konzentrationsunterschiede mit aller Deutlichkeit hervortreten zu lassen.

Palmaer erhielt z. B., wenn

t die Dauer des Tropfens,

k_1 das Verhältnis der Quecksilberkonzentration an der Tropfelektrode und in der unveränderten Schicht der Lösung,

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 28, 257 (1899).

k_2 dasselbe Verhältnis an der betropften Quecksilbermasse und in der unveränderten Schicht der Lösung

bezeichnen:

t	k_1		Mittel
0·5 Min.	0·66	0·62	0·64
1	0·42	0·37	0·40
5	0·38	0·30	0·34
	k_2		
1 Min.	1·93	—	1·93
1·5	1·90	2·40	2·15

Eine zweite Versuchsreihe mit einem Apparate, der die gleichzeitige Messung der Konzentrationsänderung an der tropfenden und an der betropften Elektrode ermöglichte, ergab die folgenden Resultate:

t	k_1	k_2
1 Min.	0·36	1·24
4	0·58	1·36
5	0·52	1·17

Es kann also nach diesen Versuchen gar keinem Zweifel unterliegen, daß die Lösung an der tropfenden Elektrode verdünnter, an der betropften hingegen konzentrierter wird.

Das Quecksilber hat die Eigenschaft, seine Salze auf der Oberfläche zu kondensieren, daher die starke Änderung der Kapillardepression des Quecksilbers bei der Berührung desselben mit der Lösung eines seiner Salze, von der man ja bekanntlich nach dem Vorschlage von Bunsen[1]) Gebrauch macht, um für Eudiometer die Kapillardepression zu bestimmen. Diese Kondensation spielt, worauf G. Meyer[2]) hingewiesen hat, eine wichtige Rolle bei dem Zustandekommen der Konzentrationsunterschiede an der tropfenden und der betropften Elektrode. Dieselbe Erscheinung müßte dann auch an Tropfelektroden auftreten, die mit den Amalgamen verschiedener Metalle beschickt sind, falls die Amalgame die Eigenschaft haben, das Metallsalz auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, also ihre Oberflächenspannung zu ändern, falls sie mit der Lösung eines Salzes zusammenkommen, das dasselbe Metall als Kation enthält. Jeder fallende Tropfen reißt dann Salzmolekeln mit sich in die Tiefe, die Lösung wird an der tropfenden Elektrode verdünnter, an der betropften Elektrode hingegen konzentrierter und demgemäß müssen sich Potentialdifferenzen der beiden Elektroden gegen eine ruhende Elektrode ergeben. Besteht hingegen der Strahl aus einem Amalgam, das diese kondensierende Eigenschaft nicht hat, so gehen aus dem zerstäubenden Strahl Metallionen in die Lösung, die Konzentration des Salzes wird also in der Nähe der tropfenden Elektrode größer, und zwar in höherem Maße als an der betropften Elektrode; die Potentialdifferenz zwischen der tropfenden Elektrode und einer ruhenden Elektrode müßte also das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie im ersteren Falle, während die Potentialdifferenz zwischen der betropften Elektrode und der ruhenden Elektrode nahezu gleich Null sein müßte. Diese Erwartungen, der übrigens zuerst von Warburg aufgestellten Theorie, haben die Versuche von G. Meyer bestätigt:

[1]) Gasometrische Methoden, p. 36.
[2]) Wiedemann, Annalen 67, 433 (1899).

Kondensierende Metalle.

Metall	Lösung	$\frac{A}{B}$ (Volt)	$\frac{A}{C}$ (Volt)
Hg	$\frac{1}{10}$ norm. $K\,NO_3$ mit $Hg_2\,Cl_2$ gesättigt	+ 0·216	— 0·032
	$\frac{1}{100}$ norm. $K\,NO_3$ mit $Hg_2\,Cl_2$ gesättigt	+ 0·210	— 0·017
Kadmiumamalgam 0·39 % Cd	100 *cm*³ $\frac{1}{100}$ norm. $K\,NO_3$ + 1 *cm*³ $Cd\,J_2$-Lösung (100 *cm*³ enthalten 0·1 *gr* $Cd\,J_2$)	+ 0·108	— 0·008
	+ 50 *cm*³ ders. $Cd\,J_2$-Lösung	+ 0·119	—
Kupferamalgam 0·045 % Cu	100 *cm*³ $\frac{1}{10}$ norm. $Mg\,SO_4$ + 1 *cm*³ $Cu\,SO_4$-Lösung (100 *cm*³ enthalten 0·1 *gr* $Cu\,SO_4$)	+ 0·186	— 0·05
	+ 2 *gr* $Cu\,SO_4$	+ 0·016	0

Nichtkondensierende Metalle.

Metall	Lösung	$\frac{A}{B}$ (Volt)	$\frac{A}{C}$ (Volt)
Kadmiumamalgam 0·37 % Cd	100 *cm*³ $\frac{1}{100}$ norm. $Mg\,SO_4$ + 0·001 *gr* $Cd\,SO_4$	— 0·05	—
Zinkamalgam 0·29 % Zn	100 *cm*³ $\frac{1}{100}$ norm. $Mg\,SO_4$ + 0·001 *gr* $Zn\,SO_4$	— 0·178	— 0·006
	+ 2 *gr* $Zn\,SO_4$	— 0·028	0

Daß es sich hier wirklich um Konzentrationsströme handelt, geht schon daraus hervor, daß die gefundenen Potentialdifferenzen umso geringfügiger sind, je größer die absolute Konzentration des Salzes in der elektrolytischen Flüssigkeit ist. Denn das Verhältnis der Konzentrationen an der tropfenden (B) und der ruhenden Elektrode wird sich umsomehr dem Werte 1 nähern, je größer die absolute Konzentration des Salzes in der Lösung ist.

Übrigens bestätigen diese Messungen vollkommen die von G. Meyer ausgesprochenen Erwartungen. Besonders auffallend ist der Unterschied für Kadmiumamalgam in Kadmiumjodid- und in Kadmiumsulfatlösung. Das erstere Salz wird, wie G. Meyer durch die Änderung der Oberflächenspannung nachgewiesen hat, an der Elektrode kondensiert, das letztere nicht.

Jedenfalls erweisen diese Versuche, daß die Potentialdifferenz zwischen dem tropfenden Quecksilber und der elektrolytischen Flüssigkeit nicht notwendigerweise gleich Null sein muß, sondern endliche Werte haben kann.

Auch weitere wertvolle Experimentaluntersuchungen von G. Meyer[1]) haben zur Kenntnis von Erscheinungen geführt, die mit der Theorie von v. Helmholtz nur schwer oder gar nicht in Einklang zu bringen sind.

Schon Griffith hat beobachtet, daß, wenn man zu der verdünnten Schwefelsäure eines kurz geschlossenen Kapillarelektrometers Quecksilbersulfat hinzufügt, die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert wird. Die Wirkung des Quecksilbersulfates ist verschieden, je nach der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten, in den die Kapillare taucht, sie nimmt ferner mit steigender Menge des hinzugefügten Quecksilbersulfates ab. G. Meyer hat diese Beobachtungen bestätigt. Er dehnte ferner die Versuche auf Metallamalgame aus und fand, wie schon die oben erörterten Versuche erkennen lassen, daß die Oberflächenspannung der Amalgame nicht ausnahmslos durch den Zusatz eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen

[1]) Wiedemann, Annalen **45**, 508 (1892).

Metalles vermindert wird, sondern daß in einigen Fällen gar keine Änderung der Oberflächenspannung zu konstatieren ist. Auf einem unter Cyankaliumlösung befindlichen Quecksilbermeniskus ist der Zusatz von Quecksilbercyanür ganz wirkungslos, offenbar weil infolge der Entstehung von Kaliumquecksilbercyanür keine Quecksilberionen in die Lösung gelangen. Kadmiumamalgam unter Essigsäure, Salzsäure oder Bittersalzlösung ändert seine Oberflächenspannung nicht, wenn das Azetat, das Chlorid oder das Sulfat des Kadmium den genannten Elektrolyten beigemischt wird.

Der normale Vorgang in einem kurz geschlossenen Kapillarelektrometer würde nach der Warburgschen Anschauung der sein, daß sich die Oberflächenspannung an der Kathode vergrößert, da die Konzentration der Quecksilberionen daselbst sinkt, an der Anode hingegen, wo die Quecksilberlösung konzentrierter wird, müßte die Oberflächenspannung kleiner werden. Benützt man statt des reinen Quecksilbers ein Amalgam, so müßte dasselbe eintreten, da dann an der Kathode die Lösung des betreffenden Metallsalzes verdünnter, an der Anode dagegen konzentrierter wird.

Es ist nun eine alte Erfahrung, daß, wenn man ein Kapillarelektrometer mit steigender elektromotorischer Kraft polarisiert, die Oberflächenspannung an der Kathode steigt, um nach Erreichung eines Maximum wieder abzunehmen und schließlich konstant zu bleiben. Bei Anwendung von Quecksilber unter einer Cyankaliumlösung fehlt der ansteigende Ast der die Veränderung der Oberflächenspannung darstellenden Kurve, die Oberflächenspannung sinkt sofort, wie schon Gore beobachtet hatte. G. Meyer hat ferner ganz allgemein nachweisen können, daß für die die Oberflächenspannung darstellende Kurve der ansteigende Ast stets zu konstatieren ist, wenn der Zusatz eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles die Oberflächenspannung erniedrigt. Für alle Kombinationen jedoch, in denen der Salzzusatz ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung ist, fehlt der ansteigende Ast der Kurve. Die Warburgsche Theorie erklärt diesen Vorgang sehr einfach. Durch die kathodische Polarisation wird eben das Salz des Quecksilbers oder des in dem Amalgam enthaltenen Metalles hinweggeschafft, die Oberflächenspannung muß also steigen in allen Fällen, wo der Salzzusatz ohne Polarisation eine Erniedrigung der ersteren bedingt.

Bei anodischer Polarisation müßte die Oberflächenspannung vermindert werden. Unterbricht man den Strom, so bleibt der Meniskus an der einmal erreichten Stelle stehen. Dreht man nun den Strom um, so daß der Meniskus kathodisch polarisiert wird, so geht derselbe erst langsam auf den Nullpunkt zurück, gleich als ob die kathodische Polarisation irgend etwas hinwegschaffte, das durch die anodische Polarisation an dem Meniskus entstanden war. Erst dann stellt sich der Meniskus bei weiterer Polarisation von neuem ein.

Verwendet man statt der üblichen Schwefelsäure in dem Kapillarelektrometer die Lösung eines Alkalisalzes, so entsteht an der Kathode Alkalihydroxyd, durch welches die Oberflächenspannung nachweislich vergrößert wird.

Der absteigende Ast der die Oberflächenspannung als Funktion der polarisierenden Potentialdifferenz darstellenden Kurve läßt sich durch die Helmholtzsche Theorie nur schwer erklären; die Theorie von Warburg legt den Gedanken nahe, daß die Abnahme der Oberflächenspannung an der Kathode auf die Entstehung von Amalgamen zurückzuführen sei. Sind die letzteren konzentriert genug, um elektromotorisch wie die reinen Metalle zu wirken, so müßte die Oberflächenspannung konstant bleiben und das Kapillarelektrometer würde ein Element repräsentieren von dem Schema:

Quecksilber | Salzlösung | Amalgam des in dem Salz enthaltenen Metalles

h müßte die Spannung (E_1), von welcher ab die die Oberflächenspannung ende Kurve geradlinig verläuft, der elektromotorischen Kraft (E_2) des eben en Elementes gleich sein. Das ist nun nach den Messungen von G. Meyer Tat mit großer Annäherung der Fall:

			E_2	E_1
Hg	K HO	Hg K	1·925 Volt	2·000 Volt
Hg	K Cy	Hg K	1·535	2·000
Hg	Zn SO_4	Hg Zn	1·329	1·340
Hg	Na_2CO_3	Hg Na	2·134	2·000
Hg	K_2SO_4	Hg K	2·256	2·390

in auf dem Maximum der Oberflächenspannung befindliches Kapillarelektro-epräsentiert nach Warburg das Element:

Quecksilber | Elektrolyt | Quecksilbersalz | Quecksilber

man den auf die maximale Oberflächenspannung gebrachten Kathoden-is durch eine schnell tropfende Elektrode ersetzen kann, da die Menge des r mit genügender Geschwindigkeit tropfenden Elektrode gebildeten Queck-lzes nur eine minimale sein kann.

äßt man nun zwei Tropfelektroden, von denen die eine mit reinem Queck-lie andere mit einem flüssigen Amalgam beschickt ist, dessen Konzentration id groß ist, um es elektromotorisch mit dem Metall identifizieren zu können, nander in demselben Elektrolyten spielen, so muß die Potentialdifferenz n den beiden Elektroden nach der Theorie von v. Helmholtz die Kontakt-ldifferenz zwischen dem Quecksilber und dem in dem Amalgam enthaltenen geben, und zwar müßte dieselbe von der chemischen Zusammensetzung des en Elektrolyten vollkommen unabhängig sein. Nach der Theorie von irg hingegen repräsentieren die beiden Elektroden ein Element von der iensetzung:

Quecksilber | Elektrolyt | Quecksilbersalz | Quecksilber
+ Amalgam | Elektrolyt | Metallsalz | Amalgam

ie Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden enthält außer der tpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen noch die Spannung zwischen den Metallen in dem Elektrolyten, bevor dieselben mit den Lösungen ihrer edeckt sind, welche mit dem Elektrolyten das Anion gemeinsam haben. e Spannung muß jedenfalls von der Zusammensetzung des Elektrolyten ab-sein, in welchem das Quecksilber und das Amalgam zerstäuben. G. Meyer nn auch in der Tat bedeutende Unterschiede für die Spannung zwischen den in verschiedenen Elektrolyten zerstäubenden Tropfelektroden.

Quecksilber | Zinkamalgam	
Kaliumjodid	+ 0·230
Natronhydrat	+ 0·280
Salzsäure	+ 0·184
Schwefelsäure	+ 0·432
Kaliumcyanid	+ 0·211
Natriumkarbonat	+ 0·427

Quecksilber | Kupferamalgam	
Kaliumjodid	+ 0·115
Natronhydrat	— 0·064

Magnesiumsulfat	+ 0·120
Salzsäure	+ 0·152
Schwefelsäure	+ 0·166
Kaliumcyanid	— 0·030
Natriumkarbonat	+ 0·068

Das stärkste Argument zugunsten der Warburgschen Theorie haben jedoch die nachfolgenden Messungen von G. Meyer[1]) erbracht.

Denken wir uns ein Kapillarelektrometer mit dem Metalle M_1 und der Flüssigkeit F_1 beschickt und den Meniskus durch kathodische Polarisation auf das Maximum der Oberflächenspannung gebracht, so ist die Potentialdifferenz zwischen dem Meniskus der veränderlichen Elektrode und der zweiten unveränderlichen Elektrode:

$$e_1 = M_1 \mid F_1 + x + F_1 \mid M_1$$

da sich an der Anode das Salz des betreffenden Metalles gebildet haben muß, während die Konzentration dieses Salzes an der Kathode unendlich klein ist. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten ist so klein, daß wir dieselbe füglich vernachlässigen können.

Denken wir uns ein zweites mit dem Metalle M_2 und der Flüssigkeit F_2 beschicktes Kapillarelektrometer ebenfalls durch kathodische Polarisation auf das Maximum der Oberflächenspannung des veränderlichen Meniskus gebracht, so wird die Spannung zwischen den beiden Elektroden betragen:

$$e_2 = M_2 \mid F_2 + y + F_2 \mid M_2$$

Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$e_1 - e_2 = M_1 \mid F_1 + x - M_2 \mid F_2 + y + F_1 \mid M_1 - F_2 \mid M_2$$

oder:

$$e_1 - e_2 = M_1 \mid F_1 + x + F_2 + y \mid M_2 - (M_1 \mid F_1 + F_2 \mid M_2)$$

Nun ist aber die Summe:

$$M_1 \mid F_1 + x + F_2 + y \mid M_2 = E$$

offenbar nichts anderes als die elektromotorische Kraft des aus den beiden Metallen und den beiden Flüssigkeiten formierten galvanischen Elementes. Da ferner nach der Theorie von v. Helmholtz:

$$M_1 \mid F_1 = M_2 \mid F_2 = o$$

sein sollte, so müßte:

$$e_1 - e_2 = E$$

sein.

Versuche wie die oben angedeuteten sind von Rothmund[2]) ausgeführt worden. Derselbe bediente sich der elektromotorisch mit den Metallen gleichwertigen Amalgame sowie der mit den schwerlöslichen Salzen der betreffenden Metalle gesättigten normalen Lösungen von Säuren oder Salzen als elektrolytischer Flüssigkeiten. Die Resultate seiner Messungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) Wiedemann, Annalen **56**, 680 (1895).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie **15**, 1 (1894).

Kombination		e_1	e_2	e_1-e_2	E	$E-(e_1-e_2)$
Hg, H_2SO_4	H Cl, Hg . . .	0·926	0·560	0·366	(0·410)	+ 0·044
					0·369	+ 0·003
Hg, H_2SO_4	H_2SO_4, Hg Pb .	0·926	0·008	0·918	0·923	+ 0·005
Hg, H Cl	H Cl, Hg Sn . .	0·560	0·080	0·480	0·534	+ 0·054
Hg, H_2SO_4	H_2SO_4, Hg Cu .	0·926	0·445	0·481	(0·420)	(— 0·061)
					0·458	— 0·023
Hg, H_2SO_4	H_2SO_4, Hg Cd .	0·926	— 0·079	1·005	1·090	+ 0·085
"	H_2SO_4, Hg Zn .	0·926	— 0·587	1·513	1·472	— 0·041
Hg, K Cl	H Cl, Hg Tl . .	0·560	+ 0·089	0·471	0·652	+ 0·181
Hg, H_2SO_4	H_2SO_4, Hg Bi .	0·926	0·478	0·448	0·437	— 0·011
Hg, K Cl	K Cy S, Hg . .	0·560	0·534	0·026	0·172	+ 0·146
"	KJ, Hg	0·560	0·437	0·123	0·349	+ 0·226
"	Na_2S, Hg . . .	0·560	— 0·030	0·590	1·006	+ 0·416

Wie man sieht, trifft die erwartete Beziehung für 5 von den untersuchten 11 Kombinationen zu, für die 6 übrigen ergeben sich jedoch Abweichungen, die die Grenzen der Versuchsfehler weit übersteigen.

Diese Abweichungen lassen sich, wie G. Meyer gezeigt hat, mit Hilfe der Warburgschen Theorie in vollkommen befriedigender Weise erklären. Dieser Theorie gemäß sind nämlich die Potentialdifferenzen $M_1 \mid F_1$ und $M_2 \mid F_2$ durchaus nicht gleich Null, sondern dieselben können endliche Werte haben.

Da dieselben den Potentialsprung zwischen den von dem Salz möglichst befreiten Metall und dem reinen Elektrolyten geben, so kann man sie mit Hilfe einer Tropfelektrode, die mit dem Amalgam des Metalles beschickt ist und in dem reinen Elektrolyten zerstäubt, bestimmen. Läßt man zwei mit den beiden verschiedenen Amalgamen beschickte Tropfelektroden in den beiden Flüssigkeiten M_1 und M_2, die man durch einen kapillaren Heber miteinander verbunden hat, spielen, so gibt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Tropfelektroden den Wert:

$$e_3 = M_1 \mid F_1 + F_2 \mid M_2$$

wenn wir die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen vernachlässigen. Es müßte dann gemäß der Warburgschen Theorie:

$$E = e_1 - e_2 + e_3$$

sein. G. Meyer hat diese drei Potentialdifferenzen für verschiedene Metalle und Elektrolyte ermittelt, ebenso wie die elektromotorischen Kräfte der aus denselben Metallen und Elektrolyten formierten Elemente. Seine Resultate, die zum Teil sehr erhebliche Abweichungen von denen Rothmunds zeigen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Kombination		e_1	e_2	e_1-e_2	e_3	$e_1-e_2+e_3$	E	$E-(e_1-e_2+e_3)$
H_2SO_4	H Cl, Hg . . .	0·924	0·560	0·364	0·076	0·440	0·411	— 0·029
"	H_2SO_4, Hg Pb	0·924	0·008	0·916	0·012	0·928	0·915	— 0·013
H Cl	H Cl, Hg Sn . .	0·560	0·092	0·468	0·096	0·564	0·528	— 0·036
H_2SO_4	H_2SO_4, Hg Cu	0·924	0·443	0·481	— 0·076	0·405	0·420	+ 0·015
"	H_2SO_4, Hg Cd	0·924	— 0·167	1·091	+ 0·024	1·115	1·089	— 0·026
"	H_2SO_4, Hg Zn	0·924	— 0·566	1·490	± 0·000	1·490	1·467	— 0·023
K Cl	K Cy S, Hg . .	0·560	0·532	— 0·028	+ 0·156	0·128	0·148	+ 0·020
"	K J, Hg	0·560	0·438	0·122	0·284	0·406	0·390	— 0·016
"	Na_2S, Hg . . .	0·560	— 0·001	0·561	0·365	0·926	0·983	+ 0·057

Diese Zahlen sprechen sehr zugunsten der Warburgschen Theorie, jedenfalls stehen sie mit der letzteren eher in Einklang als mit der von v. Helmholtz, denn die Differenz E — (e_1 — e_2 + e_3) beträgt im Maximum 0·06 Volt, während die Differenz E — (e_1 — e_2) bis zu 0·4 Volt ansteigt.

Doch dem sei wie immer, so viel haben die vorstehend besprochenen theoretischen und experimentellen Untersuchungen jedenfalls erwiesen, daß die Theorie des Kapillarelektrometers sowie der Tropfelektroden noch so unsicher und schwankend ist, daß alle mit Hilfe derselben gemessenen Einzelpotentiale nur mit großer Vorsicht verwendet werden dürfen.

Ostwald hat in Würdigung aller dieser Schwierigkeiten vorgeschlagen, die Potentialdifferenzen gegen eine Normalelektrode zu messen. Als solche empfiehlt er mit Kalomel überschichtetes Quecksilber unter einer normalen Auflösung von Kaliumchlorid. Die Potentialdifferenz an dieser Elektrode wurde von Ostwald, Paschen und Rothmund übereinstimmend zu

0·56 Volt

bei 20° C ermittelt.

Zur Charakterisierung dieser Normalelektroden haben die Messungen von Th. W. Richards[1]) einen wertvollen Beitrag geliefert. Der Kalomel sowie die für die Herstellung der Lösungen bestimmten Chloride waren mit der größten Sorgfalt hergestellt, das für die Elektrode bestimmte Quecksilber durch Destillation gereinigt worden.

Für die Elektrode:

$$Hg, Hg_2 Cl_2 \mid a\, H\, Cl$$

ergab sich, daß der Temperaturkoeffizient mit abnehmender Konzentration der Salzsäure steigt. In der nachfolgenden Tabelle ist unter C die Konzentration der Salzsäure, unter Δ die Potentialdifferenz zwischen zwei mit derselben Salzsäure beschickten Elektroden, von denen die eine eine Temperatur von 20° C, die andere eine Temperatur von 100° C hatte, verzeichnet

C		Δ
2	normal	+ 0·000150 Volt
1	„	+ 0·000210
0·5	„	+ 0·000250
0·2	„	+ 0·000285
0·1	„	+ 0·000324
0·04	„	+ 0·000394
0·02	„	+ 0·000438

Eine große Schwierigkeit für genaue Messungen erwächst aus der allmählichen Verwandlung des Kalomel in Sublimat, und zwar spielt bei dieser Umwandlung die Konzentration der mit dem Kalomel in Berührung stehenden Chloridlösung eine wichtige Rolle. Die verdünnten Lösungen, in denen sich wenig oder gar kein Sublimat bildet, stellen sich viel schneller ein und haben selbst bei Erschütterungen ein vollkommen konstantes Potential.

Die von Richards gemessenen Temperaturkoeffizienten zwischen 0° C und 30° C sind:

	$\frac{1}{1}$ normal	$\frac{1}{10}$ normal	$\frac{1}{100}$ normal
Chlorwasserstoff	0·00033	0·00054	0·00066 (?)
Lithiumchlorid	0·00063	0·00083	0·00100
Natriumchlorid	0·00056	0·00078	0·00095
Kaliumchlorid	0·00061	0·00079	0·00094

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **24**, 39 (1897).

	$\frac{1}{1}$ normal	$\frac{1}{10}$ normal	$\frac{1}{100}$ normal
Calciumchlorid	0·00053	0·00076	—
Strontiumchlorid	0·00053	0·00074	0·00092
Bariumchlorid	0·00053	0·00073	0·00092
Magnesiumchlorid	—	0·00076	0·00096
Zinkchlorid	0·00063	0·00078	0·00095

Der Temperaturkoeffizient wächst also ausnahmslos mit steigender Verdünnung r Lösungen.

Die Reproduzierbarkeit und die Konstanz der von **Ostwald** vorgeschlagenen ormalelektroden bildete den Gegenstand sehr sorgfältiger Messungen von L. **Sauer.**[1]) s kann hier auf die zahlreichen, bei der Herstellung derartiger Elektroden zu eobachtenden Vorsichtsmaßregeln nicht näher eingegangen werden. Nur das muß ervorgehoben werden, daß bei gehöriger Sorgfalt die Konstanz sowohl als die eproduzierbarkeit der mit Kalomel sowohl als der mit Merkurosulfat hergestellten lektroden nichts zu wünschen übrig läßt.

Es ergab sich für die Grenze der Reproduzierbarkeit der Kalomelelektrode mit

$\frac{1}{1}$ norm. Kaliumchloridlösung . . . . 0·1 Millivolt
$\frac{1}{10}$ „ „ . . . . 0·2
$\frac{1}{1}$ „ Salzsäure . . . . 0·1
$\frac{1}{10}$ „ „ . . . . ca. 2·0

nd für die Grenze der Reproduzierbarkeit der Merkurosulfatelektrode mit:

$\frac{1}{1}$ norm. Schwefelsäure . . . . 0·1 Millivolt
$\frac{1}{10}$ „ „ . . . . 0·1

ei Vergleichung der verschiedenen Elektroden miteinander ergaben sich, unter erücksichtigung der allerdings nicht absolut sicher zu berechnenden Diffusions-otentiale, die folgenden auf 18° C bezüglichen absoluten Potentiale:

Hg, Hg_2Cl_2 $\frac{1}{10}$ norm. KCl = 0·612 Volt
„ „ „ $\frac{1}{1}$ „ HCl = 0·554
„ „ „ $\frac{1}{10}$ „ HCl = 0·611
Hg, Hg_2SO_4 $\frac{1}{1}$ „ H_2SO_4 = 0·962

venn man mit **Ostwald** das Potential:

$$Hg, Hg_2Cl_2, \tfrac{1}{1} \text{ norm. KCl} = 0{\cdot}560 \text{ Volt}$$

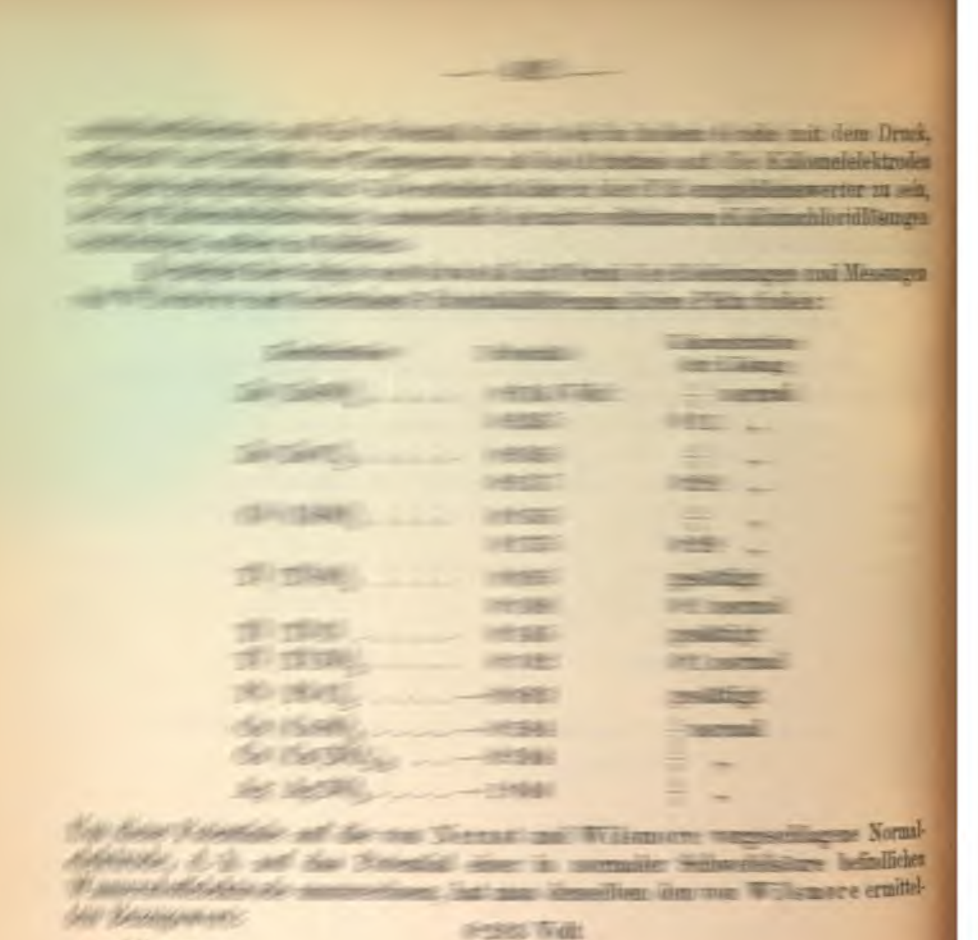
nsetzt.

Auf Grund dieser Resultate verwendet man jetzt allgemein die mit $\frac{1}{10}$ normaler aliumchloridlösung beschickte Normalelektrode.

In neuerer Zeit hat **Nernst** der Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode das Vort geredet und **Wilsmore**[2]) hat in einer ausgedehnten Untersuchung das Verältnis einer in normale Schwefelsäure getauchten Wasserstoffelektrode zu der **Ost-raldschen** Normalelektrode ermittelt sowie eine große Anzahl von gemessenen otentialen auf diese willkürliche Einheit umgerechnet.

Dem gegenüber hebt **Ostwald**[3]) mit vollem Rechte hervor, daß man durch iese Änderung der Bezugseinheit viele Nachteile in Kauf nimmt, ohne einen nennens-erten Vorteil dagegen einzutauschen. Die Wasserstoffelektroden sind schwerer herstellen als die Kalomelelektroden, die ersteren haben einen unbekannten Tempe-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **47**, 146 (1904).
[2]) Ibid. **35**, 291 (1900).
[3]) Ibid. **35**, 333 (1900).



Thermochemie der Ionen.

Eine genaue Kenntnis der Potentialdifferenzen an den in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden wäre für die Elektrochemie von dem allergrößten Werte, da man mit ihrer Hilfe zu weitgehenden Einblicken in die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen gelangen könnte.

Die Vorgänge bei der elektrolytischen Zerlegung des gelösten Salzes, z. B. des Nitrates eines Schwermetalles sind offenbar folgende: an der Kathode geht das Metall aus dem Zustand gelöster Ionen in elektrisch neutrales kompaktes Metall über. Um die dem Kathodenprozeß entsprechende Wärmetönung zu erhalten, müßte man also die Ionisierungswärme des betreffenden Metalles kennen. Dieselbe läßt sich, worauf Ostwald[1]) zuerst hingewiesen hat, mit Hilfe des Helmholtzschen Satzes berechnen. Nach diesem Satze sind für alle reversiblen Vorgänge, und dazu gehört der Kathodenprozeß bei der Abscheidung eines Schwermetalles, chemische Wärme und Stromwärme durch die Gleichung:

$$\pi = \delta U + T \frac{\partial \pi}{\partial t}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 11, 501 (1893).

miteinander verknüpft, wo π die Potentialdifferenz, δU die in Erg gemessene chemische Wärme, T die absolute Temperatur bezeichnet. Die Potentialdifferenz π an einer in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode kommt nun, wie wir gesehen haben, einfach dadurch zustande, daß sich die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Metallmenge von der Elektrode loslöst und in den Zustand gelöster Ionen übergeht. Setzen wir also z. B. für π in die obige Gleichung den Wert für

$$Cu \mid Cu(NO_3)_2$$

ein, der der absoluten Temperatur T entspricht, so würde δU einfach die derselben Temperatur entsprechende Ionisierungswärme des Kupfers geben.

Bezüglich des für $\frac{d\pi}{dt}$ einzusetzenden Wertes muß folgendes bemerkt werden. Die von Bouty, Gockel, Hagenbach u. a. gemessenen thermoelektromotorischen Kräfte geben nicht einfach die Veränderlichkeit der Potentialdifferenz an der in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode mit der Temperatur, sondern dieselben enthalten außerdem noch die unbekannten Potentialdifferenzen zwischen den verschieden temperierten Schichten der Lösung. Da aber die früher besprochenen Messungen von Jahn für die an den Kontaktflächen von Metallen und Elektrolyten auftretenden Peltiereffekte eine nahezu absolute Übereinstimmung zwischen den von dem Kalorimeter angegebenen Wärmemengen und den mit Hilfe des Kelvinschen Satzes unter Benützung der Angaben von Bouty und Gockel berechneten Werten ergeben, so können die Potentialdifferenzen zwischen den verschieden temperierten Schichten ein und derselben Lösung nur verschwindend klein sein, so daß man dieselben bei der Berechnung der gebundenen Energie

$$T\frac{d\pi}{dt}$$

füglich vernachlässigen kann.

Andererseits sind die Potentialdifferenzen π durch die Messungen von Ostwald und seinen Schülern wenn auch nicht mit absoluter Genauigkeit, so doch mit hinreichender Annäherung bestimmt, so daß man den mit ihrer Hilfe berechneten Ionisierungswärmen nicht jeden Wert absprechen kann.

Für die Temperatur von 20° C hat Jahn[1]) folgende Ionisierungswärmen berechnet:

Metall	π	$\alpha T\frac{d\pi}{dt}Jt$	W
Kupfer	— 0·585 Volt	— 10·07 Kal.	— 16·47 Kal.
Zink	+ 0·524	— 10·17	+ 33·95
Kadmium	+ 0·162	— 8·77	+ 16·12
Blei	— 0·079	— 2·43	— 1·16
Silber	— 1·055	+ 2·35	— 50·34

Die unter W zusammengestellten Wärmemengen geben an, eine wie große in großen Kalorien gemessene Wärmemenge entwickelt, beziehlich absorbiert wird, wenn ein in Grammen ausgedrücktes Atomgewicht der entsprechenden Metalle aus dem elektrisch neutralen Zustand in den Zustand gelöster Ionen übergeht.

Es ist von Interesse hervorzuheben, daß die in Säuren leicht löslichen Metalle, wie Zink und Kadmium, durch eine starke positive Ionisierungswärme charakterisiert sind, während den schwer löslichen Metallen größere oder geringere negative Ionisierungswärmen zukommen.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 18, 421 (1895).

Während der Zersetzung des Elektrolyten durch den Strom muß nun an der Kathode die Ionisierungswärme des abgeschiedenen Metalles absorbiert werden. Die gesamte Zersetzungswärme des Elektrolyten vermindert um die Ionisierungswärme des in ihm enthaltenen Metalles gibt dann die dem Anodenprozeß entsprechende Wärmetönung. Für die Nitrate des Kupfers, des Bleis und des Silbers würden sich demnach die folgenden Werte für die dem Anodenprozeß entsprechende Wärmeabsorption ergeben:

Kupfernitrat . . .	52·41 + 16·47 = 68·88 Kal.
Bleinitrat	68·07 + 1·16 = 69·23
Silbernitrat	16·78 + 50·34 = 67·12
	Mittel 68·41 Kal.

Es werden also im Mittel dieser drei nur wenig voneinander abweichenden Werte 68·41 Kal., d. h. die der Zersetzung eines Molekulargewichtes Wasser in seine gasförmigen Zersetzungsprodukte entsprechende Wärmemenge absorbiert. Nun besteht aber der an der Anode ablaufende Prozeß darin, daß die von dem Strome zu der Anode geführten NO_3-Ionen ein Molekulargewicht Wasser in zwei gelöste Wasserstoffionen und ein halbes Molekulargewicht gasförmigen Sauerstoffes zerspalten. Es folgt mithin aus unserem Befunde für die dem Anodenprozeß entsprechende Wärmeabsorption, daß der Übergang eines Molekulargewichtes gasförmigen Wasserstoffes in zwei gelöste Wasserstoffionen von keiner meßbaren Wärmetönung begleitet sein kann.

Da nun bei der Auflösung eines Metalles in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure nichts anderes geschieht, als daß das Metall in Ionen verwandelt wird, während die ursprünglich in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen in elektrisch neutrales Wasserstoffgas übergehen, da ferner der letztere Prozeß, wie wir soeben gefunden haben, keine meßbare Wärmetönung bedingt, so müßte die Auflösungswärme der Metalle in Salzsäure ihrer Ionisierungswärme gleich sein. Thomsen[1]) fand in der Tat für die Auflösungswärme des Zink und des Kadmium in verdünnter Salzsäure Werte, die mit den oben berechneten Ionisierungswärmen sehr angenähert übereinstimmen:

	Ionisierungswärme	Auflösungswärme in verdünnter Salzsäure
Zink	33·95 Kal.	34·20 Kal.
Kadmium . . .	16·12	17·61

Für die Sulfate des Kupfers, des Zinks und des Kadmium finden wir durch ganz analoge Überlegungen für die dem Anodenprozeß entsprechende Wärmeabsorption:

Kupfersulfat	55·96 + 16·47 = 72·43 Kal.
Zinksulfat	106·09 — 33·95 = 72·14
Kadmiumsulfat . . .	89·88 — 16·12 = 73·76

Es wird also bei der Elektrolyse der Sulfate an der Anode mehr Wärme absorbiert als bei der Elektrolyse der Nitrate. Der Prozeß besteht wieder in der Zerlegung eines Molekulargewichtes Wasser in zwei Wasserstoffionen und ein halbes Molekulargewicht elektrisch neutralen Sauerstoffes, ein Vorgang, dem, wie wir gesehen haben, die Absorption von 68·40 Kal. entspricht. Von den beiden Wasserstoffionen bleibt aber nur das eine frei, während sich das andere alsbald mit dem zweiwertigen Ion SO_4 zu dem einwertigen Ion HSO_4 vereinigt. Diese Vereinigung

[1]) Thermochemische Untersuchungen 3, 272; 3, 277.

müßte demnach unter Absorption von 3·90 Kal. vor sich gehen, wenn wir das Kadmiumsulfat wegen der wahrscheinlich komplizierten Konstitution seiner Molekeln innerhalb der Lösung bei der Bildung des Mittelwertes ausschließen. Es müßte demnach die Ionisierungswärme der Metalle gleich ihrer Auflösungswärme in verdünnter Schwefelsäure vermindert um 3·90 Kal. sein.

Dieser Befund läßt sich in der erwünschtesten Weise durch eine scheinbar fernliegende Überlegung kontrollieren. Wir haben schon früher gesehen, daß die Neutralisationswärme starker einbasischer Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, durch starke Basen die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoffionen und Hydroxylionen gibt, da angesichts der nahezu vollständigen Dissoziation der Säure, der Basis sowie des entstandenen Salzes die Bildung des letzteren von keiner namhaften Wärmetönung begleitet sein kann. Bei der Neutralisation der Schwefelsäure hingegen durch starke Basen müssen die Ionen $H\,SO_4$ erst unter Entwicklung von 3·90 Cal. zerlegt werden, ehe sich das Salz und Wasser bilden können. Es folgt daraus, daß die Neutralisationswärme der Schwefelsäure um 3·90 Cal. höher ausfallen muß als die der Salzsäure oder Salpetersäure durch dieselbe Basis. Das trifft auch vollkommen zu, denn die Differenz der Neutralisationswärmen von Schwefelsäure und Salzsäure beträgt nach Thomsen:[1])

R_2	$(R_2\,O_2\,H_2\,aq,\ H_2\,SO_4\,aq)$	—	$(R_2\,O_2\,H_2\,aq,\ H_2\,Cl_2\,aq)$	
Li_2 . . .	31·285	—	27·696	= 3·589 Kal.
K_2	31·288	—	27·504	= 3·784
Na_2 . . .	31·378	—	27·488	= 3·890

und für die Differenz der Neutralisationswärme derselben Basen mit Schwefelsäure und Salpetersäure fand Thomsen:

R_2	$(R_2\,O_2\,H_2\,aq,\ H_2\,SO_4\,aq)$	—	$(R_2\,O_2\,H_2\,aq,\ H_2\,N_2\,O_6\,aq)$	
Li_2 . . .	31·285	—	27·364	= 3·921 Kal.
K_2	31·288	—	27·544	= 3·744
Na_2 . . .	31·378	—	27·364	= 4·014

Es besteht also hier eine ganz bemerkenswerte Übereinstimmung, die zugleich zu erweisen scheint, daß sich die unseren Rechnungen zugrunde liegenden Werte für die Potentialdifferenzen an den in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden nicht weit von der Wahrheit entfernen können.

[1]) Thermochemische Untersuchungen 1, 332.

IV. Abschnitt.

Die galvanische Polarisation.

Polarisation und Übergangswiderstand.

Gautherot[1]) und Ritter[2]) machten in den Jahren 1802 und 1803 die Beobachtung, daß Platin- oder Golddrähte, die bei der Elektrolyse von Salzlösungen als Elektroden gedient haben, nach der Loslösung von der den primären Strom liefernden Kette elektromotorisch wirken. Ritter hatte sogar eine auf dieser Wahrnehmung beruhende Ladungsbatterie aus Scheiben von nicht oxydablen Metallen, zwischen denen sich mit Salzlösung getränkte Tuchscheiben befanden, konstruiert. Leitete man durch eine derartige Säule den Strom einer Voltaschen Batterie, so beobachtete man nach der Unterbrechung des primären Stromes einen demselben entgegengesetzten Strom, der unter Umständen kräftig genug war, um angesäuertes Wasser zu zersetzen. Volta sowohl wie Becquerel erklärten die Entstehung dieses Stromes durch die Zersetzung, der die Salze unter dem Einfluß des primären Stromes verfallen, und zwar meinten sie, die Gase, die während der Elektrolyse an den Elektroden auftreten, seien ganz wirkungslos; das den Sekundärstrom in Bewegung setzende Agens sei der chemische Gegensatz zwischen Säure und Basis, die durch den primären Strom zu den entgegengesetzten Polen geführt werden.

Da die galvanischen Meßmethoden damals noch recht unvollkommen waren, so hegte man ziemlich unklare Vorstellungen über die fraglichen Erscheinungen; darüber jedoch kam man sehr bald ins reine, daß die Trennung der Säure und Basis allein nicht den Sekundärstrom hervorrufen könne, da man denselben auch bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure beobachtete. Hier bewirkt der Strom eine Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an den entgegengesetzten Polen sowie eine Änderung der Konzentration der Säure an denselben; man mußte also entweder die genannten Gase als Erreger des Sekundärstromes ansehen, oder man mußte sich zu der ziemlich unwahrscheinlichen und bei dem damaligen Stande der Kenntnisse ganz auszuschließenden Voraussetzung bequemen, daß allein die Konzentrationsunterschiede der Säure an den beiden Elektroden zu der Entstehung des Sekundärstromes Anlaß geben. Letztere Annahme ließ sich zum Überfluß durchschlagende Beweise widerlegen. Marianini[3]) wies nach, daß man aus einer geladenen Ritterschen Säule die Tuchscheiben entfernen und durch neue ersetzen, die Metallscheiben abtrocknen und abwaschen kann, ohne daß der Sekundärstrom verschwindet. Golding Bird[4]) fand, als er einen Strom durch verdünnte Schwefel-

---

1) Wiedemann, Elektrizität **2**, 648.
2) Ibid.
3) Annales de Chimie et de Physique **33**, 113 (1826).
4) Phil. Mag. **13**, 381 (1838).

ure geleitet hatte, daß man die Säure entfernen und das Gefäß auswaschen kann, d daß dennoch die Elektroden beim Eintauchen in frische Schwefelsäure einen äftigen Sekundärstrom liefern.

Es bleibt also darnach nur die Annahme übrig, daß die auf den Polplatten ablagerten Gase elektromotorisch wirken, und zwar mußte sich eine mit Wasserstoff ladene Platinplatte positiv gegen eine reine Platinplatte verhalten. Mit dieser ıschauung im Einklang stand die Beobachtung, daß alles, was die Gasschicht rstört, seien es chemische Agentien oder Wärme, auch die Intensität des Sekundärromes herabsetzt. Taucht man z. B. die mit Wasserstoff beladene Platinplatte in ılor oder in Brom, so verschwindet der Sekundärstrom sehr schnell.

Die Schwächung des primären Stromes, die mit dem Auftreten der den kundärstrom bedingenden elektromotorischen Kraft eintreten muß, glaubte man nge dem Zustandekommen eines eigentümlichen Widerstandes an den Elektroden ischreiben zu sollen. Besonders Fechner[1]) und Poggendorff[2]) waren lange emüht, die Größe dieses Übergangswiderstandes, wie man ihn nannte, zu bestimmen.

Denken wir uns eine Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem /iderstand R in einen Stromkreis eingeschaltet, dessen Widerstand einschließlich m der Zersetzungszelle gleich r sein möge. Bezeichnen wir endlich den vermuteten bergangswiderstand mit w, so ist die Stromintensität nach dem Ohmschen Gesetz geben durch den Ausdruck:

$$J = \frac{E}{R + r + w}$$

Fechner tauchte als Erreger eine Zink- und eine Kupferplatte in angesäuertes 'asser und veränderte die Stromintensität dadurch, daß er entweder verschiedene rahtlängen in den äußeren Stromkreis einschaltete oder daß er die Erregerplatten verschiedene Entfernungen voneinander brachte. Dabei ergab sich nun, daß er, n mit dem Ohmschen Gesetz in Einklang zu kommen, stets einen Widerstand w ıschalten mußte, der nicht konstant war, sondern bei verschiedenen Versuchsdingungen verschieden ausfiel. Ist der Widerstand des äußeren Stromkreises ring, so ist der Übergangswiderstand angenähert konstant; derselbe nimmt aber , sowie man den Widerstand des äußeren Stromkreises vermehrt. Der Übergangsderstand nimmt ferner ab mit zunehmender Größe der Erregerplatten sowie mit nehmender Leitfähigkeit des Elektrolyten. Endlich fand schon Fechner, daß der rmeintliche Übergangswiderstand erst schnell, dann langsam bis zu einem Maximum steigt, das sich nicht weiter ändert.

Es liegt auf der Hand, daß alle diese Erscheinungen auch ohne die Annahme es Übergangswiderstandes erklärt werden können, wenn man annimmt, daß ischen den Elektroden infolge der Zersetzung der leitenden Flüssigkeit eine undäre elektromotorische Kraft geweckt wird. Poggendorff glaubte, diesen ıwand beseitigen und einen unzweideutigen Beweis für die Existenz des Überngswiderstandes erbringen zu können, wenn er durch den Elektrolyten Wechselöme leitete. Allein auch da ist eine Zersetzung des Elektrolyten und somit die istenz einer elektromotorischen Gegenkraft nur ausgeschlossen, wenn man sehr mell ihre Richtung wechselnde Ströme anwendet, eine Bedingung, die Poggenrff mittels seiner Wippe jedenfalls nicht erfüllen konnte.

Es war besonders Lenz,[3]) der die Annahme von der Existenz eines Übergangslerstandes nicht allein für überflüssig, sondern auch für unhaltbar erklärte, da

[1]) Wiedemann, Elektrizität 2, 660.
[2]) Poggendorff, Annalen 52, 497 (1841).
[3]) Ibid. 59, 203, 407 (1843).

man demselben ziemlich unwahrscheinliche Eigenschaften zuschreiben müsse, während die Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft die Erscheinungen in der ungezwungensten Weise erklärt.

Leitet man den Strom einer Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstande W durch eine Rheostatenlänge von dem Widerstande R, so ist die Intensität des Stromes:

$$J = \frac{E}{W + R}$$

Schaltet man nun in den Stromkreis eine Zersetzungszelle ein — Lenz benützte blanke Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure — so wird sich die Stromintensität ändern infolge des Hinzukommens des Widerstandes λ der Zersetzungszelle, infolge des Auftretens der elektromotorischen Gegenkraft p und des Zustandekommens des Übergangswiderstandes w, dessen Existenz wir zunächst noch einmal voraussetzen wollen. Um also dieselbe Stromintensität zu erhalten, muß man eine kleinere Rheostatenlänge r einschalten, die gegeben sein wird durch die Beziehung:

$$J = \frac{E - p}{W + r + \lambda + w}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich:

$$w + \frac{p}{J} = R - r - \lambda$$

Ändert man den Widerstand der Zersetzungszelle, so daß er statt λ gleich $n\lambda$ wird, so beträgt die Rheostatenlänge, die entfernt werden muß, um wieder dieselbe Stromintensität zu erhalten, nach den Messungen von Lenz genau $(n - 1)\lambda$.

Ferner ergaben die Versuche von Lenz, daß mit großer Annäherung

$$w + \frac{p}{J} = \frac{C}{J}$$

ist, wo C eine Konstante bezeichnet. Nehmen wir nun an, es existiere keine elektromotorische Gegenkraft, die ganzen Erscheinungen würden mithin durch das Auftreten eines Übergangswiderstandes herbeigeführt, so muß

$$w = \frac{C}{J}$$

sein, d. h. der Übergangswiderstand müßte der Stromintensität verkehrt proportional sein. Diese bereits von Poggendorff aufgefundene Beziehung erschien aber so unwahrscheinlich, daß Lenz die entgegengesetzte Annahme machte, es gäbe keinen Übergangswiderstand, sondern nur eine elektromotorische Gegenkraft, für die er den Namen **Polarisation** vorschlug. Das Ohmsche Gesetz nimmt demnach die Form an:

$$J = \frac{E - p}{W + r + \lambda}$$

So einfach liegen die Verhältnisse nun allerdings nicht, denn neuere Versuche von Richarz [1]) sowie besonders von Koch und Wüllner [2]) haben für sehr kleine Elektroden die Existenz eines Übergangswiderstandes zum mindesten wahrscheinlich gemacht.

---

[1]) Wiedemann, Annalen **39**, 67, 201 (1890).
[2]) Ibid. **45**, 476 (1892).

Bezeichnen wir wieder die elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette mit E, mit p die elektromotorische Kraft der Polarisation, mit W den Widerstand der Batterie, der Zersetzungszelle und der Leitungsdrähte, mit r_1 und r_2 endlich zwei Rheostatenlängen, die den Stromintensitäten J_1 und J_2 entsprechen, so erhalten wir nach dem Ohmschen Gesetz:

$$J_1 = \frac{E - p}{W + r_1}; \qquad J_2 = \frac{E - p}{W + r_2}$$

also

$$E - p = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}$$

vorausgesetzt, daß sich die Polarisation mit der Stromintensität nicht ändert. Schalten wir die Zersetzungszelle aus und neue Rheostatenlängen r_1' und r_2' ein, die den Stromintensitäten J_1' und J_2' entsprechen, so ist:

$$J_1' = \frac{E}{W + r_1'}; \; J_2' = \frac{E}{W + r'_2}$$

also

$$E = \frac{r_1' - r_2'}{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}$$

Sind die Widerstände in Ohm und die Stromintensitäten in Amper gemessen, so erhält man aus diesen Gleichungen E — p und E in Volt. Durch Division des Ausdruckes für E — p durch den für E ergibt sich:

$$p = E\left[1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'} \cdot \frac{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}\right]$$

oder wenn man die eingeschalteten Rheostatenlängen so abgleicht, daß:

$$J_1 = J_1' \text{ und } J_2 = J_2'$$

ist:

$$p = E\left[1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'}\right]$$

Richarz fand nun aber bei näherer Untersuchung, daß eine der den obigen Rechnungen zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutrifft: entweder die Polarisation oder der Widerstand der Zersetzungszelle ändert sich mit der Stromintensität. Richarz selber meinte, die Polarisation sei von der Stromintensität unabhängig, was, wie wir später sehen werden, für verdünnte Schwefelsäure, mit der Richarz experimentierte, sicher nicht richtig ist. Demnach mußte er voraussetzen, der Widerstand steige bei Anwendung sehr kleiner Elektroden mit fallender Stromintensität durch die Ausbildung eines mit abnehmender Stromintensität schnell zunehmenden Übergangswiderstandes, welchen zu messen Koch und Wüllner unternahmen.

Dieselben wendeten bei ihren Messungen eine zuerst von Beetz vorgeschlagene Methode an, indem sie mit Hilfe eines Elektrometers die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden und jeder derselben gegen eine nicht polarisierte Platte bei geschlossenem Strom ermittelten. Bezeichnen wir die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden mit D, die Polarisation mit p, den Widerstand der Zersetzungszelle mit W, die Stromintensität endlich mit i, so ist nach dem Ohmschen Gesetz:

$$W = \frac{D - p}{i}$$

Die gemessene Gesamtpolarisation soll nun gleich sein der reinen Polarisation (π) vermehrt um die durch den Übergangswiderstand an den Elektroden hervorgerufene Potentialdifferenz (u i), also

$$p = \pi + u i$$

Setzen wir voraus, der Übergangswiderstand u sei dem spezifischen Widerstand der elektrolytischen Flüssigkeit λ proportional, also:

$$u = \varphi \lambda \text{ und } W = k \lambda$$

so erhalten wir:

$$p = \pi + \varphi i \lambda = \pi + \varphi \lambda \frac{D - p}{k \lambda} = \pi + \varphi \frac{D - p}{k} = \pi + a (D - p)$$

wenn

$$\frac{\varphi}{k} = a$$

gesetzt wird. Diese Gleichung läßt sich leicht auf die Form bringen:

$$p = R + S D$$

wo

$$R = \frac{\pi}{1 + a}, \; S = \frac{a}{1 + a}$$

zu setzen ist. Demnach wird:

$$\pi = \frac{R}{1 - S}; \; a = \frac{S}{1 - S}$$

Koch und Wüllner polarisierten Platinelektroden, deren Oberfläche

0·16; 0·95; 1·58

Quadratmillimeter betrug, unter Anwendung verschiedener Potentialdifferenzen und in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration. Bei Berechnung der Konstanten der obigen Gleichungen für die verschieden konzentrierten Säuren und die Elektroden von verschiedener Oberfläche ergab sich für π, also die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, im Mittel der Wert

3·774 Volt

für sämtliche Elektroden und sämtliche Konzentrationen der elektrolysierten Säure.

Das „a“, welches den Übergangswiderstand normiert, ist von der Konzentration der elektrolysierten Säure unabhängig, ändert sich aber mit der Oberfläche der Elektroden; und zwar ist es umso größer, je kleiner die Elektrodenoberfläche ist. Für die Übergangswiderstände „u“ fanden Koch und Wüllner die folgenden Werte:

Konzentration der Säure	Oberfläche der Elektroden 0·16 mm^2	0·95 mm^2	1·58 mm^2
1%	716 Ohm	174 Ohm	115 Ohm
10	84·2	20·3	13·4
20	49·9	12·1	8·0
30	46·0	11·2	7·4
42	49·6	12·00	8·0

An Platten von 500 mm^2 Oberfläche ergab sich der Übergangswiderstand unmerklich klein, wie aus der schnellen Abnahme desselben mit zunehmender Elektrodenoberfläche von vornherein zu erwarten war.

Die Werte für die Polarisation lassen sich dann mit großer Annäherung durch eine Formel von der Gestalt:

$$p = P - C\alpha^{-D}$$

rstellen. Für das P, also das von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden abhängige Maximum der Polarisation fanden Koch und Wüllner:

Konzentration der Säure	P
10 %	3·700 Volt
20	3·700
30·4	3·700
42	3·975

h. sehr angenähert denselben Wert wie für die Elektroden von kleiner Oberfläche.

Die Resultate dieser ganzen Rechnungen sind mit einiger Vorsicht aufzunehmen, denselben Voraussetzungen zugrunde liegen, die nicht vollkommen einwandfrei d. Immerhin aber ist durch die besprochenen Versuche die Existenz eines Überngswiderstandes an Elektroden von sehr kleiner Oberfläche wahrscheinlich gemacht rden.

Polarisation bei der Elektrolyse der Schwermetallsalze.

Es wird sich empfehlen, um in dem Gewirr von Beobachtungen, oft sogar ander widersprechenden Beobachtungen nicht den Überblick zu verlieren, in erster nie zu untersuchen, zu welchen Schlüssen bezüglich der Polarisation die beiden uptsätze der Thermodynamik führen, und zwar wollen wir zunächst den einfachn Fall der Elektrolyse eines binären Schwermetallsalzes betrachten. Das Metall einwertig, also z. B. Silber.

Die Erfahrung lehrt, daß sich an der negativ geladenen Kathode elektrisch utrales Metall abscheidet. Man kann sich vorstellen, daß sich die positiven Ladungen r Kationen mit der negativen Ladung der Kathode, die von der Batterie her stets neuert wird, neutralisieren, so daß elektrisch neutrale Metallatome zur Abscheidung mmen. Bei dieser Umladung und Abscheidung der Metallatome muß offenbar Arbeit leistet, also freie Energie aufgewendet werden und es liegt auf der Hand, daß die thodische Polarisation nichts anderes sein kann als der Gewinn an freier Energie, r durch die Abscheidung der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Ionenenge als elektrisch neutrales Metall bedingt wird. Dieser Gewinn an freier nergie wird durch die allgemeine Formel gegeben:

$$\pi_k = (\partial U + T \partial S)\, \partial n$$

enn ∂n die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Ionenmenge bezeichnet.

Es betrage die Konzentration der einwertigen Kationen des Salzes in der ssigen, die Elektrode bespülenden Lösung C_k, die Entropie eines Kation σ_k, die onzentration der an der Elektrode abgeschiedenen Metallatome C_m, die Entropie nes an der Elektrode abgeschiedenen Metallatomes s_m. Da wir, ohne mit der Erhrung in irgend welchen Widerspruch zu geraten, annehmen können, daß sich zuchst eine feste Lösung der Metallatome in der Elektrode bildet, so können wir die anckschen Formeln für die Entropie verdünnter Auflösungen anwenden und erlten demnach für die kathodische Polarisation den Ausdruck:

$$\pi_k = [\partial U_k - T\, (s_m - \sigma_k - R \lg C_m + R \lg C_k]\, \partial n$$

geht aus dieser Formel hervor, daß die Polarisation an der Kathode umso kleiner n wird, je kleiner die Konzentration der Metallatome in der festen Lösung und je ößer die Konzentration der Metallionen in der flüssigen Lösung ist.

Man könnte hier den Einwand erheben, daß, solange $C_m = 0$ ist, solange sich o noch keine elektrisch neutralen Metallatome in und an der Elektrode abgeieden haben, die kathodische Polarisation unendlich groß sein müßte. Dem

gegenüber ist zu bemerken, daß der Fall $C_m = o$ nie eintreten kann. Denn nach dem zweiten Hauptsatze wird, wenn zwei Phasen aneinandergrenzen, in deren einer die Konzentration eines Bestandteiles der anderen gleich Null ist, dieser Bestandteil mit unendlich großer Kraft aus der zweiten Phase in die erste gedrängt. Es werden sich also, sowie man die Platinplatte in die Lösung des Silbersalzes taucht, die Ionen in der Elektrode auflösen und ebenso nicht dissoziiertes Salz. Die Konzentration des letzteren kann aber angesichts der sehr großen Dielektrizitätskonstante des Metalles, aus dem die Elektrode besteht, nur verschwindend klein sein. Kraft desselben Gesetzes muß aber notwendigerweise auch die Platinelektrode Platinionen in die Lösung entsenden.

Bezeichnen wir die Konzentration der Platinionen in der flüssigen Lösung mit C_i, die Plancksche Funktion für ein in der Lösung enthaltenes Platinion mit φ_i, für ein elektrisch neutrales Platinatom dagegen mit φ_m, so ist die Entsendung von Platinionen aus der Elektrode in die Lösung möglich, solange

$$\varphi_i - \varphi_m - R \lg C_i > o$$

oder

$$\lg C_i < \frac{\varphi_i - \varphi_m}{R}$$

ist, denn für die Konzentration der elektrisch neutralen Metallatome in der Elektrode können wir mit großer Annäherung den Wert 1 einsetzen. Hat die Konzentration der Platinionen in der Lösung den Wert:

$$C_i = e^{\frac{\varphi_i - \varphi_m}{R}}$$

erreicht, so besteht Gleichgewicht. Über diesen von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängigen Wert kann die Konzentration der Platinionen in der Lösung nicht wachsen, da eine weitere Entsendung von Ionen eine Abnahme der Funktion Φ bedingen würde, was nach dem zweiten Hauptsatze unmöglich ist. Es ist dabei zu beachten, daß gleichzeitig eine den entsendeten Platinionen äquivalente Menge der Kationen des gelösten Elektrolyten aus der flüssigen Lösung in die Elektrode übertreten muß, da sonst freie positive Ladungen in der elektrolytischen Lösung vorhanden wären, was durch das bekannte Gesetz ausgeschlossen ist, demzufolge die Raumdichte der Elektrizität innerhalb eines Leiters immer gleich Null sein muß. Es stellt sich also ein chemisches Gleichgewicht zwischen der gemischten Elektrode und der gemischten Lösung her, so daß auf die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der elektrolytischen Lösung vor dem Stromschluß unsere früheren Betrachtungen über gemischte Elektroden anwendbar sind. Da beide Elektroden gleich viele Platinionen in die Lösung entsenden, so muß, wie unmittelbar einleuchtet, die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden vor dem Stromschluß gleich Null sein.

Kehren wir nunmehr zu unserer Formel für die kathodische Polarisation zurück. Dieselbe lautete:

$$\pi_k = [\partial U_k - T (s_m - \sigma_k - R \lg C_m + R \lg C_k)] \partial n$$

∂U_k gibt die Energievermehrung bei dem Übergange eines gelösten Kation in ein elektrisch neutrales Metallatom, also die in Erg gemessene Wärmeabsorption, die diesem Übergange entspricht. Es folgt aus unserer Formel, daß nur für den absoluten Nullpunkt der Temperatur die kathodische Polarisation der genannten Wärmeabsorption proportional sein kann.

Die kathodische Polarisation wird, wie schon hervorgehoben wurde, mit steigender Konzentration der elektrisch neutralen Metallatome an der Oberfläche

der Kathode steigen. Diese Steigerung der kathodischen Polarisation kann aber nicht ins Unbegrenzte fortgehen, sondern erreicht ihre Grenze, wenn sich die Platinelektrode mit einer gleichmäßigen Metallschicht überzogen hat, deren Dicke nach den Versuchen von Oberbeck minimal sein kann, jedoch genügt, um die Elektrode bezüglich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit mit einer homogenen Elektrode aus dem betreffenden Metall zu identifizieren. Dann wird $C_m = 1$. Bei nicht zu lang andauernder Elektrolyse wird C_k, da wir die Lösung zunächst als ein unendlich großes Reservoir von Ionen ansehen können, im wesentlichen konstant bleiben, so daß wir für die kathodische Polarisation den konstanten Wert erhalten:

$$\pi_k = [\partial U_k - T(s_m - \sigma_k) - RT \lg C_k] \partial n$$
$$= A \partial n - RT \lg C_k \partial n$$

wenn wir wieder die von der Konzentration der Ionen unabhängigen Größen in der Bezeichnung $A \partial n$ zusammenfassen. Die kathodische Polarisation erreicht also bei der Elektrolyse mit schwachen Strömen einen von der Konzentration der Lösung abhängigen konstanten Grenzwert, der identisch sein muß mit der durch die früher entwickelte Theorie von Nernst gegebenen Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung. Alle Folgerungen also, die wir früher bezüglich der in bezug auf das Kation reversiblen Elektroden gezogen haben, besonders die Unabhängigkeit derselben von der chemischen Natur des in der Lösung enthaltenen Anion, müssen auch für die kathodische Polarisation gelten.

Diese Folgerung der Theorie ist durch wichtige Messungen von Leblanc[1]) bestätigt worden. Bei der Bestimmung des Wertes der kathodischen Polarisation durch Vergleich mit einer Normalelektrode fand er, daß die erstere in den Lösungen der Schwermetallsalze bei zunehmender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, also auch zunehmender Konzentration des elektrisch neutralen Metalles an der Elektrode schneller oder langsamer zu einem Werte anstieg, der schließlich bei weiterer Steigerung der polarisierenden Potentialdifferenz konstant blieb. So ergab sich für eine normale Lösung von Kadmiumsulfat:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
1·830 Volt	— 0·070 Volt
1·934	+ 0·015
1·986	+ 0·055
2·038	+ 0·105
2·064	+ 0·130
2·090	+ 0·158
2·116	+ 0·162
2·142	+ 0·162
2·350	+ 0·165

Interessant ist die Beobachtung, daß sich in Silbernitratlösungen schon bei den kleinsten elektromotorischen Kräften dieser nicht weiter veränderliche Wert der kathodischen Polarisation herstellt. So ergab sich für eine normale Silbernitratlösung:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
0·340 Volt	— 1·055 Volt
0·520	— 1·055
0·620	— 1·055

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 12, 333 (1893).

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
0·726 Volt	— 1·050 Volt
0·776	— 1·048
0·802	— 1·050
1·120	— 1·035

Die Werte für diese Maxima der kathodischen Polarisation betragen nach Leblanc:

			π
Cd in $\frac{1}{1}$ norm. $Cd\,SO_4$-Lösung	. . .	+ 0·16 Volt	+ 0·19 Volt
Cd „ $\frac{1}{1}$ „ $Cd\,Cl_2$ „	. . .	+ 0·18	
Co „ $\frac{1}{1}$ „ $Co\,SO_4$ „	. . .	+ 0·17	
Cu „ $\frac{1}{1}$ „ $Cu\,SO_4$ „	. . .	— 0·56	— 0·60
Zn „ $\frac{1}{1}$ „ $Zn\,SO_4$ „	. . .	+ 0·515	+ 0·51
Ag „ $\frac{1}{1}$ „ $Ag\,NO_3$ „	. . .	— 1·055	— 1·01

Die beiden ersten Messungsresultate erweisen zunächst die Unabhängigkeit der kathodischen Polarisation von der chemischen Natur des in der Lösung enthaltenen Anion. Neben den Werten für die maximale kathodische Polarisation sind ferner unter π die von Ostwald für die Potentialdifferenzen zwischen den betreffenden Metallen und Lösungen ermittelten Werte tabelliert: dieselben sind nahezu identisch.

Die kathodische Polarisation muß nach unserer Formel mit steigender Verdünnung der Lösung steigen. Leblancs Messungen haben auch diese Folgerung der Theorie bestätigt. In einer normalen Lösung von Silbernitrat war für die maximale kathodische Polarisation der Wert

$$- 1{\cdot}055 \text{ Volt}$$

gefunden worden. Derselbe müßte bei gleicher Temperatur — alle Angaben von Leblanc beziehen sich auf 20° C — in einer verdünnten Lösung größer sein. Leblanc fand in einer $\frac{1}{50}$ normalen Silbernitratlösung in der Tat:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
0·256 Volt	— 0·965 Volt
0·512	— 0·965
0·768	— 0·955
0·896	— 0·955

Die Abscheidung der Kationen aus der die Kathode bespülenden Lösungsschicht hat zur Folge, daß Kationen aus den tieferen Schichten der Lösung zur Kathode mit einer Geschwindigkeit wandern, die ihrer Beweglichkeit und der treibenden Kraft proportional ist. Dadurch würden in der die Anode bespülenden Lösungsschicht freie Anionen mit ihren negativen Ladungen übrig bleiben. Da wir nun aber der Kathode keine negative Elektrizität zuführen können, ohne der Anode eine gleich große Quantität positiver Elektrizität mitzuteilen, so finden die negativ geladenen Anionen an der Anode genügende Elektrizität vor, um ihre Ladungen zu neutralisieren und sich im elektrisch neutralen Zustande an oder in der Anode abzuscheiden. Der dadurch bedingte Gewinn an freier Energie bezogen auf die der Einheit der Elektrizitätsmenge entsprechende Menge der Anionen gibt die anodische Polarisation.

Nun komplizieren sich aber die Vorgänge an der Anode in den meisten Fällen durch sekundäre Prozesse infolge der Einwirkung der Anionen oder der elektrisch neutralen Zersetzungsprodukte auf das Lösungswasser. Bei der Elektrolyse eines Metallnitrates z. B. werden die negativ geladenen NO_3-Ionen zu der Anode gedrängt.

Es wäre denkbar, daß dieselben durch ihre elektrischen Ladungen eine Spaltung des Wassers herbeiführen gemäß der Gleichung:

$$\bar{N}O_3 + H_2O = \overset{+}{H} + \bar{N}O_3 + \bar{H}O$$

daß die Hydroxylionen sich dann ihrer negativen Ladung an der Anode entledigen und Sauerstoff und Wasser liefern.

Man könnte sich aber ebensogut vorstellen, daß die zu der Anode gedrängten NO_3-Ionen sich daselbst ihrer negativen Ladung entledigen und daß die elektrisch neutralen NO_3-Molekeln sich alsbald mit dem Wasser zu Salpetersäure und Sauerstoff umsetzen nach der Gleichung:

$$NO_3 + \tfrac{1}{2} H_2O = \overset{+}{H} + \bar{N}O_3 + \tfrac{1}{4} O_2$$

Es lassen sich kaum zwingende Gründe für die Richtigkeit der einen oder der anderen Vorstellung anführen. Denn was man gegen die letztere Darstellungsweise des Vorganges an der Anode wohl zuweilen angeführt hat, daß es ungereimt sei, anzunehmen, eine Ionenart verschwinde, um sich durch einen sekundären Prozeß sofort wieder zurückzubilden, trifft die erstere Anschauungsweise ebenso gut: auch sie nimmt an, Wasser werde zerlegt, um sich dann aus den elektrisch neutralen Hydroxylionen sofort wieder zurückzubilden. Für die thermodynamischen Schlüsse ist es aber ganz ohne allen Belang, welcher der beiden Darstellungsweisen man den Vorzug geben will; es genügt für die Aufstellung der Formel die tatsächliche Erfahrung, daß an der Anode Wasserstoffionen in die Lösung und Sauerstoffmolekeln in die Elektrode geschafft werden.

Wir wollen bei allen späteren Betrachtungen der Übersichtlichkeit wegen die Entropie und die Konzentration der in der Elektrode gelösten chemischen Individuen durch s und c mit dem beigesetzten chemischen Symbol bezeichnen, während für die Bestandteile der tropfbarflüssigen Lösung die Entropie und die Konzentration in gleicher Weise durch σ und C bezeichnet werden mögen. Für die anodische Polarisation bei der Elektrolyse eines Nitrates erhalten wir also

$$\pi_a = \left[\delta U_a - T(\sigma_H - R \lg C_H) - \frac{T}{4}(s_{O_2} - R \lg c_{O_2}) + \frac{T}{2}(\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) \right] \delta n$$

Es geht aus dieser Formel zunächst hervor, daß die anodische Polarisation um so größer sein wird, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen in der die Elektrode bespülenden Lösung und die Konzentration der Sauerstoffmolekeln in der Elektrode selber ist.

Hier tritt nun aber alsbald eine andere Erscheinung ein: es wird sich nämlich ein Teilungsgleichgewicht des in Platin und Wasser löslichen Sauerstoffes zwischen den beiden ineinander nahezu unlöslichen Lösungsmitteln herstellen.

Bezeichnen wir mit C_1 die Konzentration des gelösten Körpers in dem ersten Lösungsmittel, mit φ_1 die Plancksche Funktion für eine in dem ersten Lösungsmittel gelöste Molekel des betreffenden Körpers; mit C_2 und φ_2 dieselben Größen für den in dem zweiten Lösungsmittel gelösten Anteil, so kann Gleichgewicht zwischen den beiden Lösungen nur bestehen, wenn

$$\lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{R}$$

ist; immer vorausgesetzt, daß die beiden Lösungsmittel in einander nicht löslich sind. Die rechte Seite dieser Gleichung ist von der Konzentration unabhängig und hängt ab von der Temperatur, dem Druck sowie von der chemischen Zusammensetzung sowohl des gelösten Körpers als der Lösungsmittel.

Nun ist aber:

$$\varphi_1 = s_1 - \frac{u_1 + p v_1}{T}$$

$$\varphi_2 = s_2 - \frac{u_2 + p v_2}{T}$$

wo s_1, s_2, u_1, u_2, v_1 und v_2 die durch die früheren Auseinandersetzungen unmittelbar verständliche Bedeutung haben. Es ist daher:

$$T(\varphi_1 - \varphi_2) = T(s_1 - s_2) - [u_1 - u_2 + p(v_1 - v_2)]$$

oder da gemäß der Gleichgewichtsbedingung:

$$T(\varphi_1 - \varphi_2) = R T \lg \frac{C_1}{C_2}$$

ist, erhalten wir:

$$[u_1 - u_2 + p(v_1 - v_2)] - T(s_1 - s_2 - R \lg C_1 + R \lg C_2) = 0$$

Der in der eckigen Klammer enthaltene Ausdruck gibt nichts anderes als die Änderung der Gesamtenergie bei dem Übergang einer gelösten Molekel aus dem zweiten Lösungsmittel in das erste, während

$$d\sigma = s_1 - s_2 - R \lg C_1 + R \lg C_2$$

die Änderung der Entropie gibt, die durch den Übergang einer Molekel des gelösten Körpers aus dem zweiten Lösungsmittel in das erste bedingt wird. Es ist demnach

$$\delta U - T \delta \sigma = 0$$

d. h. der Übertritt einer Molekel des gelösten Körpers aus dem einen Lösungsmittel in das andere ist ohne Änderung der freien Energie möglich, solange die beiden Lösungsmittel ineinander unlöslich sind und der gelöste Körper sich in den dem Teilungsgleichgewicht entsprechenden Konzentrationen in den beiden Lösungsmitteln befindet. Zwischen zwei derartigen Lösungen kann also auch keine Potentialdifferenz bestehen.

Der hier behandelte Fall entspricht nun ganz dem Teilungsgleichgewicht des Sauerstoffes zwischen der Platinelektrode und der wässerigen Lösung.

Der zunächst in die Elektrode gepreßte Sauerstoff wird zum Teile in die wässerige Lösung übertreten, bis sich das von der Temperatur und dem Druck abhängige Teilungsgleichgewicht gemäß der Gleichung:

$$\lg \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} = \frac{\Phi_{O_2} - \varphi_{O_2}}{R}$$

hergestellt hat, wenn Φ_{O_2} die Plancksche Funktion für eine in der wässerigen Lösung befindliche, φ_{O_2} dieselbe Funktion für eine von Platin okkludierte Sauerstoffmolekel bezeichnet. Da zwischen den beiden im Verteilungsgleichgewicht stehenden Lösungen keine Potentialdifferenz bestehen kann, so ist dieser Verteilungsvorgang des Sauerstoffes zwischen den beiden ineinander unlöslichen Lösungsmitteln für die anodische Polarisation ohne allen Belang. Die letztere ist mithin von der Konzentration des Sauerstoffes in der wässerigen Lösung ganz unabhängig und hängt nur von der Konzentration des Sauerstoffes in der Elektrode ab, so daß unsere obige Formel:

$$\pi_a = [\partial U_a - T(\sigma_H - R \lg C_H) - \frac{T}{4}(s_{o_2} - R \lg c_{o_2}) + \frac{T}{2}(\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O})]\,\partial n$$

den vollständigen Ausdruck für die anodische Polarisation gibt.

Hier ist zu beachten, daß die Konzentration des Sauerstoffes in der Anode nicht unbegrenzt wachsen kann, sondern notwendig ein von der Temperatur und dem Druck abhängiges Maximum erreichen muß, je nachdem die Elektrode selber oder die Lösung mit dem Gas gesättigt ist. Denn ist einmal für eines der beiden ineinander unlöslichen Lösungsmittel die der Sättigung entsprechende Konzentration erreicht, so kann auch die Konzentration des Gases in dem anderen Lösungsmittel nicht weiter steigen, da ja das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Lösungsmitteln nach der obigen Gleichung konstant bleiben muß, solange die Temperatur und der Druck konstant bleiben. Bei dem außerordentlich geringen Okklusionsvermögen des Platin für Sauerstoff ist anzunehmen, daß die Sättigungskonzentration für die Elektrode schneller und früher erreicht wird wie für die wässerige Lösung. Die letztere kann demnach nie zur Sättigung mit Sauerstoff kommen, aber selbst aus dieser ungesättigten Lösung muß Sauerstoff entweichen, so wie die Elektrode keinen weiteren Sauerstoff aufzunehmen vermag, da dann auch die Konzentration des Sauerstoffes in der Lösung keiner weiteren Steigerung fähig ist.

Die Summe der kathodischen und der anodischen Polarisation gibt die gesamte Polarisation, wir erhalten für dieselbe also den Ausdruck:

$$\pi = \Big[\partial U_k + \partial U_a - T(s_m - \sigma_k - R \lg c_m + R \lg C_k) - T(\sigma_H - R \lg C_H) - \frac{T}{4}(s_{o_2} - R \lg c_{o_2}) + \frac{T}{2}(\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O})\Big]\,\partial n$$

$(\partial U_k + \partial U_a)\,\partial n$ gibt die durch die chemischen Vorgänge an den beiden Elektroden bedingte Wärmeabsorption, in unserem Falle also die bei der Zersetzung des gelösten Salzes in Metall, Sauerstoff und gelöste Säure absorbierte Wärmemenge. F. Exner[1]) glaubte die Entdeckung gemacht zu haben, daß die Polarisation sich aus dieser Zersetzungswärme berechnen lasse, derselben einfach proportional sei. Unsere Betrachtungen lehren, daß dem unmöglich so sein kann, außer bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur. Bezeichnen wir die Zersetzungswärme für eine Molekel des Salzes mit Z und greifen wir die Summe der von der Konzentration unabhängigen Glieder in der Bezeichnung P zusammen, so erhält unser Ausdruck für die Polarisation die Form:

$$\pi = \Big[Z + T\Big(P + R \lg \frac{c_m\, C_H\, c_{o_2}^{\frac{1}{4}}}{C_k}\Big)\Big]\,\partial n$$

denn für die Konzentration des Wassers können wir ohne wesentlichen Fehler den Wert 1 einsetzen.

Stellt man zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle die kleine Potentialdifferenz Δ her, so werden die Kationen in die Kathode, die Anionen in die Anode gedrängt, das Gleichgewicht wird gestört und eine der ursprünglichen Potential-

---

[1]) Wiedemann, Annalen **5**, 388 (1878); **6**, 336 (1879); **6**, 353 (1879); **9**, 591 (1880); **10**, 265 (1880).

differenz entgegengesetzte Potentialdifferenz π durch die Überführung der Ionen in die Elektroden geweckt. Offenbar kann die Zersetzungszelle nur solange von einem Strome durchflossen werden, als

$$\Delta - \pi > 0$$

ist. Es fragt sich nun, welche Ionen aus der gemischten Lösung, mit der wir es ja nach dem Obigen in der Nähe der Elektroden immer zu tun haben, zunächst ausgeschieden werden. Es werden das offenbar die Ionen zunächst sein, deren Abscheidung dem Strom die geringste Arbeitsleistung auferlegt, und das sind die Platinionen. Durch den Strom wird deren Konzentration an der Kathode verringert, an der Anode hingegen vergrößert, die polarisierte Zersetzungszelle wird also ein Konzentrationselement, deren Potentialdifferenz der ursprünglich polarisierenden Potentialdifferenz entgegengesetzt ist, da es sich um in bezug auf das Kation reversible Elektroden handelt, für welche der Konzentrationsstrom von der verdünnteren Lösung zu der konzentrierteren fließt. Ist die durch den Konzentrationsunterschied der Platinionen an den beiden Elektroden bedingte Potentialdifferenz gleich der äußeren Potentialdifferenz, so stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht her, der Strom wird gleich Null. Man wird also bei der Polarisation mit schwachen Potentialdifferenzen kurzdauernde Ströme erhalten, deren Intensität schnell auf Null herabsinkt, gleich als ob ein Kondensator geladen würde.

Je mehr man nun die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden steigert, desto näher wird man dem Punkte kommen, wo auch die Ionen des gelösten Elektrolyten unter entsprechender Arbeitsleistung abgeschieden werden. Diese Arbeitsleistung ist zunächst klein, solange die Konzentration der elektrisch neutralen Metallatome in der Kathode sowie die der elektrisch neutralen Sauerstoffmolekeln in der Anode klein ist. Die Polarisation wächst aber mit der Konzentration dieser Zersetzungsprodukte in den Elektroden, und zwar, wie leicht einzusehen ist, um so schneller, je kleiner die betreffenden Konzentrationen sind. Denn in unserer Formel für die Polarisation:

$$\pi = \left[Z + TP + RT \lg \frac{c_m\, c_{O_2}^{\frac{1}{4}}\, C_H}{C_k} \right] \varepsilon n$$

sind Z und P von der Stromintensität unabhängig, so daß wir für das Differential der Polarisation nach der Stromintensität erhalten:

$$\frac{d\pi}{di} = RT \left[\frac{1}{c_m} \frac{dc_m}{di} + \frac{1}{4} \frac{1}{c_{O_2}} \frac{dc_{O_2}}{di} + \frac{1}{C_H} \frac{dC_H}{di} - \frac{1}{C_k} \frac{dC_k}{di} \right] \varepsilon n$$

Da wir bei der Elektrolyse mit sehr kleinen Potentialdifferenzen, also auch sehr schwachen Strömen C_k angenähert als konstant betrachten können, so wird also die Polarisation mit steigender Stromintensität umso schneller wachsen, je kleiner die Konzentrationen der Zersetzungsprodukte in den Elektroden sind. Schließlich wird $c_m = 1$ und $c_{O_2} = \text{const.}$, wenn sich die Kathode mit einer genügend dicken Metallschicht überzogen hat, um sie ihrem elektromotorischen Verhalten nach mit einer homogenen Metallelektrode identifizieren zu können und wenn die Anode mit Sauerstoff gesättigt ist, also die Gasentwicklung beginnt. Damit ist nun aber das Ansteigen der Polarisation noch nicht am Ende, da ja die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode noch einer weiteren Steigerung fähig ist. Aber auch das erreicht eine Grenze. Mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen, d. h. der Säure an der Anode, wird eine Diffusion derselben in die tieferen Schichten der Lösung beginnen, außerdem werden die Wasserstoffionen durch den Strom zu der Kathode herübergeführt, es wird sich also schließlich für jeden Wert der polarisierenden Potentialdifferenz ein stationärer Zustand herstellen, wenn durch den Strom

ebensoviele Wasserstoffionen in die die Anode bespülende Lösung eingeführt werden, als durch die Diffusion aus derselben austreten. Denn der Stromtrieb kann, solange die Konzentration der Wasserstoffionen gering ist, füglich vernachlässigt werden. Die Bedingung für den stationären Zustand ist:

$$-\mathrm{URT}\left(\frac{\partial C_H}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{J}{q \cdot \varepsilon}$$

wenn wir den Nullpunkt der x in die Oberfläche der Anode verlegen. Wie man sieht, ist dieser stationäre Zustand ganz unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen der Wasserstoffionen und hängt nur von dem Konzentrationsgefälle der letzteren ab. Dieses Konzentrationsgefälle unmittelbar an der Elektrode wird mit steigenden Werten der äußeren Potentialdifferenz steigen, es wird also schließlich die Diffusion und der mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen auch allmählich einsetzende Stromtrieb mehr Wasserstoffionen aus der die Anode bespülenden Lösungsschicht heraustreiben, als der Strom in dieselbe einführt. Dann wächst die Polarisation langsamer als die äußere Potentialdifferenz, es ist

$$\Delta - \pi > 0$$

und die Potentialdifferenz Δ ist imstande, einen dauernden Strom durch den Elektrolyten zu treiben. Es gibt also einen gewissen kritischen Wert der Polarisation, der nur um ein geringes von der äußeren polarisierenden Potentialdifferenz übertroffen zu werden braucht, um einen dauernden Strom durch den Elektrolyten zu zwingen, bei dessen Überschreitung also eine, wenn auch nicht plötzliche, so doch starke Steigerung der Stromintensität zu beobachten sein wird. Die kritischen Polarisationen sind von Leblanc[1]) für eine große Anzahl gelöster Elektrolyte ermittelt worden. Man hat diesen kritischen Wert der Polarisation nicht eben glücklich mit dem Namen der „Zersetzungspunkte" der betreffenden Salze belegt. Es kann durch diese Benennung das Mißverständnis veranlaßt werden, als ob die Zersetzung des Elektrolyten überhaupt erst bei dieser Potentialdifferenz begänne. Dem ist aber jedenfalls nicht so, denn die dem vermeintlichen Zersetzungspunkt entsprechende Polarisation kann nur durch die Ablagerung der Zersetzungsprodukte des betreffenden Elektrolyten in und an den Elektroden geweckt werden, es muß also bei Potentialdifferenzen, die unterhalb des Zersetzungspunktes liegen, bereits Zersetzung des Elektrolyten eingetreten sein. Das hat denn auch das Experiment erwiesen.

Beginnt die Zersetzung des Elektrolyten wirklich erst bei einer bestimmten Potentialdifferenz, so müßte die Stromintensität bis zur Erreichung der letzteren gleich Null sein und dann plötzlich mit endlichen Werten eintreten. Die Kurve, welche die Stromintensität als Funktion der polarisierenden Potentialdifferenz darstellt, müßte also zunächst mit der Achse, auf der die Potentialdifferenzen abgetragen sind, zusammenfallen, um sich dann bei einem bestimmten Wert der polarisierenden Potentialdifferenz mit einem scharfen Knick über diese Achse zu erheben. Bedient man sich zur Messung der Stromintensität eines hinreichend empfindlichen Galvanometers, so erhält man, wie Gockel[2]) nachgewiesen hat, für jeden Wert der polarisierenden Potentialdifferenz endliche, wenn auch geringe Stromintensitäten und nirgends scharfe Knicke, sondern nur Punkte, an denen die Kurve steiler ansteigt, doch sind sämtliche Kurvenäste durch kontinuierlich gekrümmte Stücke miteinander verbunden.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 8, 299 (1891).
[2]) Ibid. 32, 607 (1900).

So ergab sich in einer Lösung von Zinkbromid eine kontinuierlich verlaufende Kurve ohne irgendwelchen Knick. Die Kurve steigt zunächst oberhalb 0·8 Volt etwas steiler an, was wohl auf die Erreichung des Maximums der anodischen Polarisation hinweist, dann wieder oberhalb 1·75 Volt; jedoch schon unterhalb dieser elektromotorischen Kraft hatte sich die Kathode mit Zink überzogen.

Auch die Versuche von Leblanc erweisen genau dasselbe. Leblanc fand z. B. für die kleinste Potentialdifferenz, welche durch eine normale Silberlösung einen für sein Galvanometer meßbaren Strom trieb, 0·7 Volt. Allein aus den früher angeführten Zahlen ergibt sich, daß die kathodische Polarisation bei Potentialdifferenzen, die weit unterhalb dieses Zersetzungspunktes liegen, ihren nicht weiter veränderlichen Wert von — 1·05 Volt bereits erreicht hatte, woraus hervorgeht, daß diese kleinen Potentialdifferenzen genügten, um eine hinreichende Silbermenge an der Kathode abzuscheiden, so daß die letztere elektromotorisch wie eine homogene Silberelektrode wirkte.

Die kritischen Polarisationswerte hängen von der Konzentration der Lösung, aber auch von dem Material der Anode ab. Denn für verschiedenes Elektrodenmaterial muß die anodische Polarisation verschiedene Werte haben, da der Energieinhalt und die Entropie sowie die der Sättigung entsprechende Konzentration des Sauerstoffes für verschiedene Metalle verschieden groß sein müssen. Diese kritischen Polarisationen geben also durchaus kein reines Maß für die Entladungspotentiale der Ionen, da sie nicht nur durch die Vorgänge in dem Elektrolyten, sondern auch durch die Vorgänge in und an den Elektroden beeinflußt werden.

Die von Leblanc ermittelten Polarisationen stehen mit den Resultaten unserer thermodynamischen Betrachtungen in vollkommener Übereinstimmung.

Bezüglich der kathodischen Polarisation sind die betreffenden Daten schon früher angeführt worden. Bezüglich der anodischen Polarisation, die außer von der Konzentration des Sauerstoffes in der Anode besonders von der Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung bedingt ist, hätten wir zu folgern, daß dieselbe für die Salze von angenähert gleich starken Säuren denselben Wert haben müßte. Wir würden die anodische Polarisation einfach durch Subtraktion der Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und den betreffenden Lösungen von der Gesamtpolarisation erhalten. Setzen wir mit Neumann:[1])

Zn | $Zn\,SO_4$ . . . . =	0·52 Volt
Cd | $Cd\,SO_4$ } . . . . =	0·16
Cd | $Cd\,(NO_3)_2$ }	
Pb | $Pb\,(NO_3)_2$ . . . . . =	— 0·08
Ag | $Ag\,NO_3$ . . . . =	— 1·06

so betragen die entsprechenden Differenzen nach Leblanc:

Zinksulfat	2·35 — 0·52 = 1·83 Volt
Kadmiumsulfat	2·03 — 0·16 = 1·87
Kadmiumnitrat	1·98 — 0·16 = 1·82
Bleinitrat	1·52 + 0·08 = 1·60
Silbernitrat	0·70 + 1·06 = 1·76

Die Abweichungen für das Bleinitrat und das Silbernitrat sind offenbar auf den Umstand zurückzuführen, daß sich an der Anode stets die Superoxyde dieser Metalle bilden, wodurch die Konzentration des Sauerstoffes sowohl in der Lösung als in der Elektrode und damit auch die Polarisation an der Anode herabgesetzt wird.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 193 (1894).

Die von Leblanc bestimmten Polarisationen geben nun aber noch nicht die
i dauernder Zersetzung der Schwermetallsalze auftretenden Polarisationen, da ja
e Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung noch
eiter steigen kann. Diese Steigerung der Konzentration der Wasserstoffionen an
r Anode kann aber aus den früher erörterten Gründen nicht ins Unbegrenzte
hen. Dazu kommt, daß nach unserer Formel die Polarisation mit zunehmender
nzentration der Wasserstoffionen eine umso geringere Steigerung erleiden wird,
größer die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Es wird sich also schließlich
 wenn auch nicht vollkommen konstantes, so doch nur wenig veränderliches
ximum der Polarisation herstellen.

Diese maximalen Polarisationen lassen sich aus den Energieverlusten berechnen,
lche die Batterie während der Elektrolyse der betreffenden gelösten Salze erleidet.

Wir haben früher gesehen, auf welche Weise es Favre und in neuerer Zeit
hn gelungen ist, diese Energieverluste der Batterie durch kalorimetrische Mes-
gen zu ermitteln. Es geben aber die früher angeführten Wärmeverluste der Batterie
hts anderes als die Wärmeäquivalente der den betreffenden Polarisationswerten
sprechenden Stromenergie. Die elektromotorische Kraft der Polarisation läßt
h demnach aus den jeweiligen Wärmeverlusten der Batterie berechnen. Aus den
 Jahn ermittelten Wärmeverlusten der Batterie berechnen sich die folgenden
larisationswerte:

Elektrolyt	Temperatur der Lösung 0° C	40° C
Kupfersulfat	1·57 (1·66) Volt	1·42 Volt
Zinksulfat	2·62 (2·72)	2·48
Kadmiumsulfat	2·33 (2·36)	2·18
Kupfernitrat	1·56 (1·64)	1·42
Bleinitrat	2·03 (2·14)	1·89
Silbernitrat	1·10 (1·22)	0·99

Bei den auf 0° C bezüglichen Polarisationen sind in Klammern die Werte an-
geben, die Jahn[1]) bei derselben Temperatur mit Hilfe einer den Strom unter-
echenden Stimmgabel ermittelt hat. Die letzteren Polarisationswerte sind durch-
gs etwas höher als die aus dem Energieverlust der Batterie berechneten. Der
und hierfür ist in dem Umstande zu suchen, daß bei den Stimmgabelversuchen
e blanke Platinplatte, bei den kalorimetrischen Messungen hingegen eine stark
tinierte Platinplatte als Anode zur Anwendung kam.

Die Größe der Elektroden scheint von geringem Einfluß auf die Polarisation
sein. Jahn fand bei 0° C mittels der Stimmgabel für gelöstes Kupfersulfat zwischen
ektroden, deren Durchmesser 4, 3, 2 und 1 Zentimeter betrug:

	Polarisation
4 *cm*	1·68 Volt
3	1·68
2	1·66
1	1·67

nd für gelöstes Zinksulfat:

	Polarisation
3 *cm*	2·76 Volt
2	2·75
1	2·74

[1]) Wiedemann, Annalen 28, 498 (1886).

Auch für die mit Hilfe des Kalorimeters ermittelten Polarisationswerte ergibt sich eine sehr angenähert konstante Differenz, wenn man von den auf eine Temperatur von 20° C bezüglichen Werten die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren Lösungen abzieht:

Kupfersulfat	1·49 — (— 0·59) = 2·08 Volt
Zinksulfat	2·55 — 0·52 = 2·03
Kadmiumsulfat.	2·25 — 0·16 = 2·09
Kupfernitrat	1·49 — (— 0·59) = 2·08
Bleinitrat	1·96 — (— 0·08) = 2·04
Silbernitrat.	1·04 — (— 1·06) = 2·10

Für die Schwermetallsalze schwächerer Säuren muß wegen der geringeren Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung die Polarisation kleiner ausfallen und zwar um angenähert denselben Betrag kleiner, wenn es sich um die Salze derselben schwächeren Säure handelt. Es liegen für derartige Salze keine Versuche von Leblanc vor, Jahns mit der Stimmgabel durchgeführte Messungen für einige Acetate bestätigen diese Folgerung der Theorie vollkommen. So ergab sich:

Kupfersulfat	1·66 Volt	Bleinitrat	2·14 Volt
Kupferacetat	1·51	Bleiacetat.	2·04
	Δ 0·15 Volt		Δ 0·10 Volt

Subtrahiert man die Polarisationen in den Lösungen der Schwermetallsalze derselben Säure von einander, so heben sich die anodischen Polarisationen heraus und man erhält die Differenz der kathodischen Polarisationen, d. h. bis auf Größen zweiter Ordnung die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen kombinierten galvanischen Elemente. Die von Leblanc gefundenen Polarisationswerte entsprechen dieser Folgerung vollkommen:

		gefunden
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Zn\,SO_4\,aq, Zn$	= 2·35 — 1·28 = 1·07 Volt	1·10 Volt
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Cd\,SO_4\,aq, Cd$	= 2·03 — 1·28 = 0·75	0·75

ebenso die von Jahn mit Hilfe des Kalorimeters ermittelten Werte:

	bei 0° C	gefunden
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Zn\,SO_4\,aq, Zn$	= 2·62 — 1·57 = 1·05 Volt	1·10 Volt
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Cd\,SO_4\,aq, Cd$	= 2·33 — 1·57 = 0·76	0·75
	bei 40° C	gefunden
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Zn\,SO_4\,aq, Zn$	= 2·48 — 1·42 = 1·06 Volt	1·10 Volt
$Cu, Cu\,SO_4\,aq \mid Cd\,SO_4\,aq, Cd$	= 2·18 — 1·42 = 0·76	0·75

Aus den von Jahn mit Hilfe der stromunterbrechenden Stimmgabel ermittelten Polarisationswerten ergibt sich für 0° C:

		Elektromotorische Kraft gefunden	aus der Polarisation berechnet
$Cu, Cu\,SO_4\,aq$	$Zn\,SO_4\,aq, Zn$	1·10 Volt	1·06 Volt
$Cu, Cu\,SO_4\,aq$	$Cd\,SO_4\,aq, Cd$	0·68	0·71
$Ag, Ag\,NO_3\,aq$	$Cu\,(NO_3)_2\,aq, Cu$ . . .	0·44	0·42
$Ag, Ag\,NO_3\,aq$	$Pb\,(NO_3)_2\,aq, Pb$ . . .	0·91	0·92
$Cu, Cu\,(NO_3)_2\,aq$	$Pb\,(NO_3)_2\,aq, Pb$ . . .	0·49	0·51
$Cu, Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq$	$Zn\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq, Zn$.	1·10	1·11
$Cu, Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq$	$Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq, Pb$.	0·50	0·53
$Pb, Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq$	$Zn\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\,aq, Zn$.	0·60	0·58

Man kann diese Beziehung mit Vorteil benützen in allen Fällen, wo die direkte Bestimmung der Polarisation mit Schwierigkeiten verbunden ist. Bei der Elektrolyse der Silber- und Bleisalze z. B. ist wegen der Bildung des Superoxydes an der Anode und der dadurch bedingten Herabsetzung der Konzentration des Sauerstoffes in der Anode und in der Lösung die unmittelbare Bestimmung des Energieverlustes der Batterie sowie der Polarisation nicht durchführbar. Die oben für die Nitrate von Silber und Blei angegebenen Polarisationswerte sind denn auch von Jahn auf indirektem Wege ermittelt worden.

Die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$Cu, Cu(NO_3)_2 \, aq \parallel AgNO_3 \, aq, Ag$$

beträgt nach den Messungen von Jahn bei 0° C:

0·46 Volt.

Da die direkte Bestimmung des Energieverlustes der Batterie während der Elektrolyse von gelöstem Kupfernitrat den auf 0° C bezüglichen Polarisationswert:

1·56 Volt

ergeben hatte, so muß die Polarisation in Silbernitratlösungen bei derselben Temperatur:

$$1{\cdot}56 - 0{\cdot}46 = 1{\cdot}10 \text{ Volt}$$

betragen.

Bei 40° C beträgt die elektromotorische Kraft des oben genannten Elementes:

0·43 Volt

Ziehen wir das von 1·42 Volt, d. h. der bei 40° C direkt gemessenen Polarisation in Kupfernitratlösungen ab, so ergibt sich für die Polarisation in Silbernitratlösungen bei derselben Temperatur:

0·99 Volt.

In derselben Weise wurde die Polarisation in Lösungen von Bleinitrat und deren Temperaturkoeffizient ermittelt.

Die von uns abgeleitete Formel für die anodische Polarisation:

$$\pi_a = \{U - T [s_a - R \lg c_a - \sigma_a + R \lg C_a]\} \varepsilon n$$

in welcher c_a die Konzentration der elektrisch neutralen Molekeln in der Anode, C_a die der freien Anionen in der die Elektrode bespülenden Lösung bezeichnet, läßt erkennen, daß die Polarisation einen um so höheren Wert annehmen wird, je größer die Konzentration der durch die Umladung der Anionen entstehenden elektrisch neutralen Molekeln in der Anode ist. Nun muß aber, wegen des notwendigerweise sich herstellenden Verteilungsgleichgewichtes der elektrisch neutralen Molekeln zwischen dem flüssigen und dem festen Lösungsmittel

$$c_a = k C'_a$$

sein, wenn k den Verteilungskoeffizienten, C'_a die Konzentration der elektrisch neutralen Molekeln in der die Elektrode bespülenden flüssigen Lösung bezeichnet. C'_a wird aber mit steigender Stromintensität steigen, so daß wir für die anodische Polarisation einen Ausdruck von der Form:

$$\pi_a = A + B \lg J$$

erhalten, so lange die Konzentration der Anionen in der Lösung als nahezu konstant betrachtet werden kann. Wir werden auf diese Formel alsbald bei der Besprechung der Erscheinungen der Polarisation in verdünnten Säuren ausführlich zurückkommen.

Hier mag nur erwähnt werden, daß nach den Messungen von Gockel[1]) auch die Polarisation in geschmolzenen Salzen wie Bleijodid, Kadmiumjodid und Wismutbromid in ihrer Abhängigkeit von der Intensität des polarisierenden Stromes durch die obige Formel mit großer Annäherung dargestellt wird.

Es ist nicht überflüssig hervorzuheben, daß diese ganzen Betrachtungen eine der Erfahrung entsprechende Beschreibung der Vorgänge bei der Elektrolyse der Lösungen von Schwermetallsalzen nur solange ermöglichen, als die Konzentration der Ionen in der zu elektrolysierenden Lösung sich nicht wesentlich ändert.

Will man, wie bei der besonders durch die Bemühungen von Classen begründeten und ausgebildeten analytischen Bestimmung der Metalle durch Elektrolyse ihrer Lösungen, die Konzentration der Metallionen auf ein Minimum reduzieren, so ist eine Durchführung der Elektrolyse mit konstanter Potentialdifferenz zwischen den Elektroden überhaupt nicht möglich, da die Polarisation mit abnehmender Konzentration der Metallionen in der Lösung stetig steigt, und zwar um so schneller steigt, je kleiner die Konzentration der Metallionen in der Lösung ist.

Diese Steigerung der Polarisation müßte bis zum Werte ∞ gehen, da nach unserer Formel für $C_k = o$ $\pi = \infty$ wird. Streng genommen ist also eine vollständige Abscheidung der Metallionen überhaupt nur durch unendlich große Potentialdifferenzen möglich. Wir müssen also daraus schließen, daß eine vollständige Abscheidung der Metallionen überhaupt nicht möglich ist, sondern daß die Konzentration derselben innerhalb der Lösung stets einen wenn auch kleinen, so doch von Null verschiedenen Wert haben muß.

Dazu kommt noch ein anderer Umstand. In dem Maße, als die Konzentration der an der Anode gebildeten Säure steigt, wird dieselbe an der Elektrolyse teilnehmen, so daß wir es dann mit der Elektrolyse der gemischten Lösung einer Säure und eines Metallsalzes mit gemeinschaftlichem Anion zu tun haben.

Um also die Verhältnisse vollkommen überblicken zu können, müssen wir zunächst die thermodynamische Theorie der Polarisation in einer verdünnten Säure etwas genauer untersucht haben.

Elektrolytische Trennung der Metalle.

Nach den bisherigen Auseinandersetzungen ist zu erwarten, daß aus einem Gemisch der Salze zweier Metalle mit gemeinschaftlichem Anion, für welche die Polarisationen genügend weit auseinanderliegen, eine elektrolytische Trennung der beiden Metalle durchführbar sein müßte, wenn man die Spannung zwischen den beiden Elektroden der Zersetzungszelle so abmißt, daß sie zwischen den Polarisationswerten liegt, welche den beiden Metallen entsprechen. Denn diese Spannung würde die Polarisation des einen Metalles zu überwinden vermögen, während nach der Ausfällung des Metalles mit geringerer Polarisation die Stromintensität auf Null zurückgehen müßte, da die Spannung nicht ausreicht, um gegen die Polarisation des zweiten Metalles einen Strom durch die Zersetzungszelle zu treiben. Eine vollständige Ausfällung ist allerdings auch hier für das Metall mit geringerer Polarisation ausgeschlossen, da die letzten Spuren desselben gemäß der oben entwickelten Theorie erst durch eine unendlich große Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle ausgefällt werden könnten. Es wird aber eine für analytische Zwecke immerhin hinreichend vollständige Ausfällung des Metalles mit geringerer Polarisation durchführbar sein. Die Richtigkeit dieser Vermutung haben die Ver-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **34**, 529 (1900).

suche von Freudenberg[1]) dargetan, durch welche ein wichtiger Fortschritt für die Technik der elektrolytischen Trennung der Metalle angebahnt wurde.

Silber und Kupfer lassen sich bei Anwendung einer Badspannung von 1·3 bis 1·4 Volt vollkommen trennen. Freudenberg fand z. B. bei der Elektrolyse einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Nitrate dieser beiden Metalle mit der angeführten Badspannung:

	angewendet	gefunden
Silber	0·3790 *gr*	0·3800 *gr*
„	0·1892	0·1887

Ebenso lassen sich nach Freudenberg Kupfer und Quecksilber bei Anwendung einer Badspannung von 1·3 Volt sehr leicht aus einer sauren Lösung getrennt fällen:

	angewendet	gefunden
Quecksilber	0·2380 *gr*	0·2377 *gr*
„	0·1190	0·1187

Diese Resultate sind durch spätere Versuche von Revay,[2]) wenigstens was die Trennung von Silber und Kupfer anbelangt, vollständig bestätigt worden. Für die Trennung von Quecksilber und Kupfer aus saurer Lösung waren die Resultate der Versuche von Revay weniger zufriedenstellend.

Freudenberg fand ferner, daß Kupfer aus seinen sauren Lösungen bei Anwendung einer Badspannung von 1·8 Volt vollkommen ausgefällt werden kann, während Zink und Kadmium zu ihrer Ausfällung einer 2 Volt weit übersteigenden Spannung bedürfen. Es gelang denn auch bei Anwendung einer Badspannung von 2 Volt Kupfer und Kadmium vollkommen voneinander zu trennen:

	angewendet	gefunden
Kupfer	0·2734 *gr*	0·2729 *gr*
„	0·4101	0·4098

Freudenberg gibt an, daß nach Ausfällung des Metalles von geringerer Polarisation die Nadel eines in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers nahezu auf Null zurückgeht. Es lag nach dieser Beobachtung nahe, zur Bestimmung der Menge des durch eine bestimmte Badspannung ausfällbaren Metalles die in einem von demselben Strome durchflossenen Silbervoltameter abgeschiedene Silbermenge zu benützen.

Dieser Gedanke ist jedoch unausführbar, wie die Messungen von H. Daneel[3]) dargetan haben. Es zeigte sich bei der Elektrolyse einer sauren gemischten Lösung der Nitrate von Silber und Kupfer mit gemessenen Badspannungen, die unterhalb der Polarisation des Kupfernitrates lagen, daß ein empfindliches Galvanometer überhaupt nie auf den Nullpunkt zurückging, sondern daß stets bedeutende Restströme übrig blieben, die bewirkten, daß sich in dem von demselben Strome durchflossenen Silbervoltameter bedeutend mehr Silber ausschied als aus der gemischten Lösung.

In der nachstehenden Tabelle bezeichnet:

a die in dem Bade befindliche Silbermenge,
v_1 die aus dem Bade ausgeschiedene Silbermenge,
v_2 die in dem Silbervoltameter ausgeschiedene Silbermenge,
s die angewendete Badspannung in Volt,

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **12**, 97 (1893).
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie **4**, 313 (1898).
[3]) Inauguraldissertation Göttingen 1897.

z die Dauer des Stromschlusses in Stunden,

$\frac{v_2}{a}$ der in Prozenten der Silbermenge gemessene Fehler.

a	v_1	v_2	s	z	$\frac{v_2}{a}$
0·5 *gr*	0·5010 *gr*	0·7625 *gr*	1·39 Volt	24 Stunden	50 %
0·5	0·4986	0·5535	1·10	12	10·6
0·5	0·4995	0·6263	1·10	24	25·2
0·25	—	0·4921	1·35	24	96
0·25	—	0·4524	1·30	24	80·8
0·25	—	0·4513	1·27	24	80·2

Der Fehler steigt also mit der angewendeten Badspannung und mit der Dauer der Elektrolyse.

Es kann gar keinem Zweifel unterliegen, daß auch nach der Ausfällung des Silbers aus dem Bade die Zersetzungszelle von einem Strome durchflossen wird, der aus dem vollkommen polarisationsfreien Silbervoltameter noch namhafte Silbermengen abzuscheiden vermag. Ist das Silber aus der gemischten sauren Lösung soweit ausgefällt, daß die Polarisation des Silbersalzes der polarisierenden Badspannung nahezu das Gleichgewicht hält, so wird eine weitere Silberabscheidung nicht mehr möglich sein. Der Strom kann aber auch bei der geringen Badspannung, die für die Ausscheidung des Silbers genügt, wohl kaum durch die Zersetzung der Salpetersäure weiter geleitet werden. Ist also ein Strom da, so müssen andere Instanzen zu seiner Erklärung herangezogen werden. Daneel hat mit vollem Recht darauf hingewiesen, daß es sich wahrscheinlich um einen Konvektionsstrom handelt. Das Zustandekommen dieser merkwürdigen, zuerst von v. Helmholtz beobachteten Ströme kann man sich auf folgende Weise erklären.

Der Theorie gemäß sollte bei Anwendung von Potentialdifferenzen, die eine dauernde Zersetzung des Wassers nicht zu unterhalten vermögen, ein kurz dauernder Ladungsstrom auftreten, der zu Null herabsinkt, wenn die der polarisierenden Potentialdifferenz entgegengesetzte Polarisation einen der ersteren gleichen Wert erreicht hat. Das ist nun aber nicht der Fall, vielmehr beobachtet man nach v. Helmholtz[1]) selbst bei Herstellung einer sehr schwachen Spannung zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle einen Strom von scheinbar unbegrenzter Dauer und sehr geringer Intensität. v. Helmholtz, der diese Ströme Konvektionsströme nannte, machte schon auf den Einfluß des Gehaltes der elektrolytischen Flüssigkeit an Sauerstoff auf das Zustandekommen derselben aufmerksam: in vollkommen sauerstoffreien Flüssigkeiten tritt kein Konvektionsstrom auf, sondern nur ein kurz dauernder, schnell zur Null herabsinkender Ladungsstrom.

Der Sauerstoff wirkt offenbar depolarisierend auf die Kathode, sei es, daß er die selbst durch die schwächste Spannung zunächst dorthin gedrängten Wasserstoffionen zu Wasser oder zu Wasserstoffsuperoxyd verbrennt, worauf Richarz und Lonnes[2]) hingewiesen haben. Verschwinden aber an der Kathode durch irgend einen Prozeß Wasserstoffionen, so können sich an der Anode Anionen umladen und unter Sauerstoffentwicklung neue Wasserstoffionen in die Lösung bringen. Der an der Anode entstandene Sauerstoff wird zu der Kathode diffundieren, daselbst neue Wasserstoffionen vernichten, so daß sich der soeben geschilderte Vorgang wiederholt. Es wird sich schließlich ein stationärer Zustand herstellen, der erreicht ist, wenn durch

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen 1, 823.
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 20, 145 (1896).

as Konzentrationsgefälle und den Stromtrieb in der Zeiteinheit genau so viele Wasser-offionen in die die Kathode bespülende Flüssigkeitsschicht hineingedrängt werden, ls durch den von der Anode her stets nachdrängenden Sauerstoff daselbst vernichtet erden. Nach Herstellung des stationären Zustandes werden also die Wasserstoff-nen allein fortbewegt, die Anionen werden ruhen; die ersteren sind daher auch e alleinigen Träger der Elektrizität.

Bezeichnen wir mit

c die Konzentration der Wasserstoffionen und die der Anionen,
u die Beweglichkeit der Wasserstoffionen,
ε die elektrostatische Ladung eines Wasserstoffion,
ψ das Potential der gesamten freien Elektrizität,

ist nach unseren früheren Betrachtungen die Anzahl der während der Zeiteinheit ırch den Querschnitt q getriebenen Wasserstoffionen gegeben durch den Ausdruck:

$$N = -\left[u\,RT\frac{dc}{dx} + u\,\varepsilon\,c\,\frac{d\psi}{dx}\right]q$$

Jedes Wasserstoffion nimmt nun die Ladung $+\varepsilon$ mit sich, es ist demnach

$$N\varepsilon = J$$

eich der während der Zeiteinheit den Querschnitt passierenden Elektrizitätsmenge, h. gleich der Intensität des Stromes. Für die ruhenden Anionen endlich besteht e Gleichung

$$RT\frac{dc}{dx} - \varepsilon c\frac{d\psi}{dx} = 0$$

Addieren wir die beiden Gleichungen:

$$\frac{dc}{dx} + \frac{\varepsilon c}{RT}\frac{d\psi}{dx} = -\frac{J}{q\varepsilon uRT} = -\alpha J$$

$$\frac{dc}{dx} - \frac{\varepsilon c}{RT}\frac{d\psi}{dx} = 0$$

erhalten wir:

$$2\frac{dc}{dx} = -\alpha J$$

ıd daraus ergibt sich durch Integration:

$$c = \text{Const.} - \frac{\alpha J x}{2}$$

Es sei nun an der Anode, wo $x = 0$ ist, $c = c_1$, so wird:

$$c = c_1 - \frac{\alpha J x}{2}$$

ıd für die Konzentration der Wasserstoffionen an der Kathode, wo $x = l$ ist, er-lten wir:

$$c_2 = c_1 - \frac{\alpha J l}{2}$$

so:

$$J = \frac{2(c_1 - c_2)}{\alpha l}$$

enn l den Abstand der beiden Elektroden gibt. Setzen wir in die Gleichung:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{1}{c}\frac{dc}{dx}$$

den Wert für c ein, den wir soeben erhalten haben, und integrieren, so ergibt sich:

$$\psi = \text{Const.} + \frac{RT}{\varepsilon} \lg c = \text{Const.} + \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left[c_1 - \frac{\alpha J x}{2} \right]$$

Daraus ergibt sich für die Grenzen $x = o$ und $x = \ell$:

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left[1 - \frac{\alpha J \ell}{2 c_1} \right]$$

Das gibt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Grenzschichten der Lösung. Um die gesamte Potentialdifferenz zu erhalten, müssen wir hierzu noch die Summe der Potentialdifferenzen zwischen den beiden Elektroden und den sie bespülenden Flüssigkeitsschichten addieren. Diese Potentialdifferenz wird sehr angenähert gleich sein der Summe:

$$A - \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_1 - A + \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_2$$

da wir die Elektroden als in bezug auf Wasserstoff reversible Elektroden betrachten können. Dieselbe wird sehr angenähert gleich Null sein, da c_1 von c_2 nicht stark verschieden sein kann, denn bei der relativ großen Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung werden die Konzentrationsverschiebungen durch den Konvektionsstrom kaum in Betracht kommen. Wir erhalten demnach für die gesamte Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden:

$$\dot{E} = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left(1 - \frac{\alpha J \ell}{2 c_1} \right)$$

da E, d. h. die polarisierende elektromotorische Kraft, der Polarisation sehr angenähert gleich sein muß.

Wir haben endlich zur vollständigen Lösung der Aufgabe noch folgende Beziehung. Bezeichnen wir die durch den Konvektionsstrom nicht veränderliche Konzentration der Wasserstoffionen in der ursprünglichen Lösung mit c_0, so muß

$$c_0 = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell c\,dx = c_1 - \frac{\alpha J \ell}{4}$$

sein. Aus der obigen Gleichung für E ergibt sich:

$$\frac{\alpha J \ell}{2 c_1} = 1 - e^{\frac{E\varepsilon}{RT}}$$

wenn e die Basis der natürlichen Logarithmen bezeichnet. Setzt man hier den Wert:

$$c_1 = c_0 + \frac{\alpha J \ell}{4}$$

ein, so kommt:

$$J = \frac{4 c_0}{\alpha \ell} \frac{1 - e^{\frac{E\varepsilon}{RT}}}{1 + e^{\frac{E\varepsilon}{RT}}}$$

Das wäre der theoretische Ausdruck für die Intensität des Konvektionsstromes und die Abhängigkeit derselben von der Größe der polarisierenden Potentialdifferenz.

Polarisation und Löslichkeit.

Es ist Bodländer[1]) durch eine sinnreiche thermodynamische Betrachtung gelungen, eine Beziehung zwischen der Löslichkeit, der Zersetzungsspannung und der Bildungswärme der Elektrolyte aufzufinden.

Es möge sich ein Grammkation von der Wertigkeit μ mit der äquivalenten Menge von Grammanionen von der Wertigkeit μ' zu einer festen Verbindung vereinen. Die dabei auftretende Veränderung der freien Energie beträgt:

$$\delta \mathfrak{F}_1 = \delta U_1 - T\left(s_s - s_k - \frac{\mu}{\mu'} s_a\right)$$

der bei der Vereinigung der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Anzahl von Grammkationen mit der äquivalenten Menge von Grammanionen haben wir eine Änderung der freien Energie zu erwarten im Betrage von:

$$\delta \mathfrak{F}_1' = \frac{1}{\mu\,\varepsilon}\left[\delta U_1 - T\left(s_s - s_k - \frac{\mu}{\mu'} s_a\right)\right]$$

Es bezeichnet s_s die Entropie eines Äquivalentes der festen Verbindung, s_k die eines Kation, s_a die eines Anion.

Der letztere Ausdruck gibt aber offenbar die Änderung der freien Energie an, die der Entstehung derselben Anzahl von Salzmolekeln in ihrer gesättigten Lösung entspricht. Denn da zwischen dem festen Bodenkörper und der gesättigten Lösung stabiles Gleichgewicht besteht, so kann der Übertritt einer Molekel aus dem festen Bodenkörper in die gesättigte Lösung von keiner Änderung der freien Energie begleitet sein. Um die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Anzahl der Kationen aus einer Lösung abzuscheiden, in der ihre Konzentration C_k beträgt, ist die Spannung nötig:

$$E_k = -\delta \mathfrak{F}_k = -\frac{1}{\mu\,\varepsilon}\left[\delta U_k - T\left(s_k - \sigma_k + R \lg C_k\right)\right]$$

und für die Abscheidung der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Anzahl von Grammanionen brauchen wir die Spannung:

$$E_a = -\delta \mathfrak{F}_a = -\frac{1}{\mu'\,\varepsilon}\left[\delta U_a - T\left(s_a - \sigma_a + R \lg C_a\right)\right]$$

Sind die entsprechenden Lösungen gesättigt, so betragen die beiden Spannungen:

$$E'_k = -\frac{1}{\mu\,\varepsilon}\left[\delta U_k - T\left(s_k - \sigma_k + R \lg C'_k\right)\right]$$

$$E'_a = -\frac{1}{\mu'\,\varepsilon}\left[\delta U_a - T\left(s_a - \sigma_a + R \lg C'_a\right)\right]$$

Daraus ergibt sich:

$$E_a + E_k + \frac{RT}{\mu\,\varepsilon} \lg C_k + \frac{RT}{\mu'\,\varepsilon} \lg C_a$$

$$= E'_a + E'_k + \frac{RT}{\mu\,\varepsilon} \lg C'_k + \frac{RT}{\mu'\,\varepsilon} \lg C'_a$$

Nun ist aber $E'_k + E'_a$ gleich dem Gewinn an freier Energie, der der Zersetzung eines Äquivalentes des festen Salzes in seine Ionen entspricht, wobei die letzteren

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 27, 55 (1898).

in dem Zustande zu nehmen sind, in welchem sie sich bei der Bestimmung der Spannungen, also bei der elektrolytischen Abscheidung, befinden. Bezeichnen wir demnach diesen Gewinn an freier Energie mit E_s, so wird:

$$E_s = E_k + E_a + \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C_k}{C'_k} + \frac{RT}{\mu'\varepsilon} \lg \frac{C_a}{C'_a}$$

Beziehen wir die Konzentrationen auf dieselbe Wassermenge „n" und die beiden Zersetzungsspannungen E_k und E_a auf die in bezug auf die Ionen normalen Lösungen, so wird für gleichwertige Ionen ($\mu = \mu'$)

$$C_k = C_a = \frac{1}{n}; \; C'_k = C'_a = \frac{n_1}{n}$$

so daß die obige Formel übergeht in:

$$E_s = E_k + E_a - \frac{2RT}{\mu\varepsilon} \lg n_1$$

wo n_1 die Löslichkeit des fraglichen Elektrolyten bezeichnet.

Natürlich gilt diese ganze Betrachtung nur für schwer lösliche Elektrolyte, deren gesättigte Lösungen hinreichend verdünnt sind, um die einfachen Formeln auf sie anwenden zu können.

Demnach könnte man aus den Zersetzungsspannungen der beiden Ionen und der freien Bildungsenergie E_s der festen Verbindung die Löslichkeit nach der Formel:

$$\frac{0{\cdot}0004\,T}{\mu} \lg_{10} n_1 = E_a + E_k - E_s$$

berechnen.

Diese von Bodländer abgeleitete Formel würde lehren, daß die Löslichkeit umso größer sein muß, je größer die Zersetzungsspannung, je größer also die Ionisierungstendenz der in dem fraglichen Elektrolyten enthaltenen Ionen und je kleiner die freie Bildungsenergie des festen Elektrolyten ist. Diese freie Bildungsenergie ist in der Mehrzahl der Fälle nicht bekannt. Setzt man in erster Annäherung für die freie Bildungsenergie die Bildungswärme der festen Verbindung ein, so ist, wenn dieselbe in Grammkalorien gemessen ist und sich auf ein Grammolekulargewicht der betreffenden Verbindung bezieht,

$$E_s = \frac{Q \times 419 \times 10^5}{9658} = 4{\cdot}34 \times 10^3 \times Q$$

oder wenn die Spannungen in Volt gemessen werden:

$$E_s = 4{\cdot}34\,Q \times 10^{-5}$$

Nach dieser Formel:

$$\frac{0{\cdot}0004\,T}{\mu} \lg_{10} n_1 = E_a + E_k - 4{\cdot}34\,Q \times 10^{-5}$$

lassen sich, wie Bodländer gezeigt hat, die Löslichkeiten schwerlöslicher Elektrolyte der Größenordnung nach schätzen. An eine genaue Berechnung der Löslichkeiten ist nicht zu denken, da die gemessenen Zersetzungsspannungen komplizierter Natur sind und die freie Bildungsenergie der festen Verbindung nur angenähert durch die Bildungswärme ersetzt werden kann.

Polarisation in verdünnten Säuren.

Die thermodynamische Formel für die kathodische Polarisation in der verdünnten Auflösung einer Sauerstoffsäure läßt sich auf Grund der folgenden Überlegungen ohne jede Schwierigkeit aufstellen.

Es werden bei der Elektrolyse einer verdünnten Säure an der Kathode offenbar Wasserstoffionen aus der Lösung gedrängt, während neutrale Wasserstoffmolekeln in die Elektrode eintreten. Die kathodische Polarisation wird mithin gemäß den oben ausführlich durchgeführten Betrachtungen gegeben durch die Formel:

$$\pi_k = \left[\partial U_k - \frac{T}{2} (s_{H_2} - R \lg c_{H_2}) + T (\sigma_H - R \lg C_H) \right] \partial n$$

da jedes Wasserstoffion nach Abgabe seiner elektrostatischen Ladung eine halbe Wasserstoffmolekel liefert. Es wird sich nun wieder ein Verteilungsgleichgewicht des elektrisch neutralen Wasserstoffes zwischen der Elektrode und der tropfbarflüssigen Lösung herstellen, dasselbe kommt aber für die galvanische Polarisation nicht in Betracht, da es keine Änderung der freien Energie bedingt. Die obige Formel gibt also den vollständigen Ausdruck für die kathodische Polarisation, die demnach identisch ist mit der Potentialdifferenz an einer in bezug auf Wasserstoff reversiblen Elektrode.

Für die anodische Polarisation wird natürlich der früher von uns abgeleitete Ausdruck gelten, so daß wir für die gesamte Polarisation innerhalb der verdünnten Auflösung einer Sauerstoffsäure erhalten:

$$\pi = \left[\partial U_k + \partial U_a - \frac{T}{2} (s_{H_2} - R \lg c_{H_2}) - \frac{T}{4} (s_{O_2} - R \lg c_{O_2}) \right.$$
$$\left. + \frac{T}{2} (\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) \right] \partial n$$

vorausgesetzt, daß wir die Konzentration der Wasserstoffionen an der Kathode der an der Anode gleich setzen können. Mit voller Strenge wird diese Voraussetzung nicht erfüllt sein, da infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Säureionen die Säure an der Anode stets etwas konzentrierter sein wird als an der Kathode.

Es wird sich bei der Elektrolyse der Wasserstoffsäure für jede Stromintensität ein stationärer Zustand herstellen, da durch den Vorgang an der Anode genau so viele Wasserstoffionen in die Lösung geschafft werden, als an der Kathode aus der Lösung entfernt werden. Der stationäre Zustand wird offenbar erreicht sein, wenn während der Zeiteinheit an der Anode ebenso viele Wasserstoffionen in die Lösung eintreten, als durch Diffusion infolge des Konzentrationsgefälles und durch den Stromtrieb Wasserstoffionen entfernt werden. Da die Anionen nach Herstellung des stationären Zustandes jedenfalls ruhen, so gelten wieder die beiden Differentialgleichungen:

$$- u \left[RT \frac{dC}{dx} + \varepsilon C \frac{d\psi}{dx} \right] q = pJ$$

$$- v \left[RT \frac{dC}{dx} - \varepsilon C \frac{d\psi}{dx} \right] q = o$$

wenn p die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit in die Lösung geschafften Wasserstoffionen bezeichnet. Setzen wir

$$\frac{p}{quRT} = \alpha$$

so gehen die beiden Gleichungen über in:

$$\frac{dC}{dx} + \frac{\varepsilon C}{RT}\frac{d\psi}{dx} = -\alpha J$$

$$\frac{dC}{dx} - \frac{\varepsilon C}{RT}\frac{d\psi}{dx} = o$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{\alpha J}{2}$$

und

$$C = \text{Const.} - \frac{\alpha J x}{2}$$

Bezeichnen wir nun die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode, wo $x = o$ ist, mit C_a, so wird

$$C = C_a - \frac{\alpha J x}{2}$$

und für die Konzentration der Wasserstoffionen an der Kathode, wo $k = \ell$ ist, erhalten wir:

$$C_k = C_a - \frac{\alpha J \ell}{2}$$

Da die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen durch die Elektrolyse in der verdünnten Säure nicht geändert wird, so muß:

$$C_o = \frac{1}{\ell}\int_o^{\ell} C\,dx = C_a - \frac{\alpha J \ell}{4}$$

sein, wenn C_o die Konzentration der Wasserstoffionen in der ursprünglichen Säurelösung bezeichnet. Wir erhalten demnach:

$$\frac{C_a}{C_k} = \frac{4C_o + \alpha J \ell}{4C_o - \alpha J \ell}$$

Führen wir die Division aus und vernachlässigen wir in erster Annäherung die in bezug auf J quadratischen Glieder, so wird:

$$\frac{C_a}{C_k} = 1 + \frac{\alpha J \ell}{2C_o}$$

Das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden wird also um so mehr von 1 differieren, je stärker der polarisierende Strom und je geringer die Konzentration der Wasserstoffionen in der ursprünglichen Säurelösung ist.

Eine leicht auszuführende Überschlagsrechnung zeigt nun, daß der Einfluß der durch Konvektion erzeugten Konzentrationsunterschiede der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden untergeordneter Natur ist. Rechnen wir dazu, daß die Gasentwicklung an den beiden Elektroden eine stetige Durchmischung der Flüssigkeitsschichten herbeiführt, so können wir ohne nennenswerten Fehler

$$C_a = C_k$$

setzen und den für die Gesamtpolarisation unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Ausdruck für die späteren Betrachtungen unbedenklich benützen.

$\partial U_k + \partial U_a$ gibt offenbar nichts anderes als die bei der Zersetzung der die Stromeinheit entsprechenden Wassermenge in Wasserstoff und Sauerstoff, die zur

eil gasförmig entweichen, zum Teil in den Elektroden gelöst bleiben, absorbierte ärmemenge. Die Polarisation in der verdünnten Auflösung einer Sauerstoffsäure also einfach gleich der Differenz der freien Energie des Wassers und seiner in n Elektroden gelösten Zersetzungsprodukte.

Die Polarisation wird zunächst mit steigender Konzentration der Zersetzungsodukte in den Elektroden steigen, und zwar umso schneller, je kleiner die treffenden Konzentrationen sind. Sind die Elektroden mit der Gasmenge beladen, bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck der Sättigung spricht, so tritt die Gasentwicklung ein und die Polarisation bleibt konstant, ange sich die Temperatur und der Druck nicht ändern.

Leitet man nun die Versuche in derselben Weise wie die früher besprochenen rsuche von Leblanc, daß man die Elektroden mit steigenden Potentialdifferenzen arisiert und das Minimum der Potentialdifferenz aufsucht, das imstande ist, einen ternden Strom durch die verdünnte Säure zu treiben, so findet man merkwürdigerise zwei derartige Zersetzungspunkte, von denen der eine bei 1·08 Volt, der ane bedeutend höher, bei 1·67 Volt liegt.

Eine Gasentwicklung tritt bei dem ersten Zersetzungspunkt (1·08 Volt) nicht , sondern erst bei höherer Potentialdifferenz. Nach den Messungen von Caspari[1]) t in normaler Schwefelsäure zwischen zwei sehr nahe aneinander liegenden tinierten Platinelektroden bei Zimmertemperatur die Gasentwicklung nicht unter 5 Volt, bei 100° C nicht unter 1·33 Volt ein. Merkwürdigerweise wird die Entklung des Sauerstoffes, wohl hauptsächlich infolge der Bildung von Wasserstoffeeroxyd, besonders stark verzögert. Ebenso ist die Oberflächenbeschaffenheit der ktroden von großem Einfluß auf die Gasentwicklung: an blanken Platinelektroden . entwickeln sich die Gase viel schwerer wie an platinierten.

Es folgt aus unserer Formel, daß sämtliche Sauerstoffsäuren, ob stark oder wach, dieselbe Polarisation zeigen müssen, da die Konzentration der Ionen aus Schlußformel herausfällt. Dieses für Leblanc seinerzeit ganz unerwartete sultat war also der Theorie nach zu erwarten. Leblanc fand unserer Folgerung sprechend:

	π
Schwefelsäure	1·67 Volt
Salpetersäure	1·69
Phosphorsäure	1·70
Monochloressigsäure	1·72
Malonsäure	1·69
Weinsäure	1·62

Bose[2]) kam bei seinen umfassenden Messungen zu demselben Resultat:

	π		π
Schwefelsäure	1·67 Volt	Bernsteinsäure	1·66 Volt
Salpetersäure	1·66	Äpfelsäure	1·67
Phosphorsäure	1·67	Weinsäure	1·66
Monochloressigsäure	1·67	Zitronensäure	1·64
Dichloressigsäure	1·67	Milchsäure	1·65
Ameisensäure	1·69	Benzoësäure	1·67
Essigsäure	1·67	p-Amidobenzoësäure	1·68
Propionsäure	1·68	Salizylsäure	1·66
Buttersäure	1·67	Phtalsäure	1·68
Valeriansäure	1·67		

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **30**, 89 (1899).
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie **4**, 153 (1898).

Diese Werte geben das Minimum der Potentialdifferenz, welche einen dauernden Strom durch die verdünnten Lösungen der Sauerstoffsäuren zu treiben vermag.

Es ist hier der Ort, auf einen scheinbaren Widerspruch hinzuweisen. Die an anderer Stelle besprochenen Messungen von Smale und Glaser (p. 384) haben für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette den Wert

1·08 Volt

ergeben. Nach den Messungen von Bose und Czepinski (p. 385 beziehentlich p. 382) wäre derselbe auf etwa

1·12 Volt

zu erhöhen. Diese Potentialdifferenz gibt, so könnte man meinen, die freie Energie, welche durch die Vereinigung des Wasserstoffes und des Sauerstoffes zu Wasser gewonnen werden kann. Es wäre dann in der Tat auffallend, daß der Mindestverbrauch an freier Energie bei der Zersetzung des Wassers in seine gasförmigen Bestandteile stets zu 1·67 Volt, also um rund 0·6 Volt höher gefunden wurde. Glaser[1]) glaubt nun, wie soeben angedeutet wurde, bei einer systematischen Wiederholung der Versuche von Leblanc in der Tat einen zweiten „Zersetzungspunkt" der verdünnten Säuren bei 1·08 Volt gefunden zu haben, insofern bei dieser Potentialdifferenz eine deutliche Steigerung der Stromintensität zu konstatieren war. Ob diese Steigerung der Stromintensität jedoch auf eine beginnende Zersetzung des Wassers hindeutet, so daß dem Wasser zwei Zersetzungspunkte eigentümlich wären, erscheint sehr zweifelhaft. Die Untersuchungen von M. Traube machen es sehr wahrscheinlich, daß in dem Knallgaselement durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf den in der Kathode okkludierten Wasserstoff hauptsächlich Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und die von Glaser bei einer Badspannung von 1·08 Volt gefundene Steigerung der Stromintensität ist überwiegend dem Einsetzen des Konvektionsstromes zuzuschreiben, der, wie Richarz und Lonnes nachgewiesen haben, zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Anlaß gibt.

Da die Konzentration der Ionen aus unserer Schlußformel herausfällt, so müssen ferner, falls keine sekundären Reaktionen wie bei der Oxalsäure und der Brenzweinsäure auftreten, die Polarisationswerte von der Konzentration der elektrolysierten Säure vollkommen unabhängig sein. Leblanc fand für die Schwefelsäure und die Überchlorsäure diese Folgerung der Theorie bestätigt:

	Konzentration der Säure	Polarisation
Schwefelsäure . . .	$\frac{1}{1}$ normal	1·67 Volt
	$\frac{1}{50}$ „	1·67
Überchlorsäure . . .	$\frac{1}{1}$ „	1·63
	$\frac{1}{6}$ „	1·70
	$\frac{1}{60}$ „	1·67

Bei den organischen Säuren, z. B. der Oxalsäure, wo die sekundären Oxydationen an der Anode um so mehr zurücktreten, je verdünnter die Lösung ist, muß die Polarisation mit steigender Verdünnung der elektrolysierten Lösung steigen, und zwar muß sie dem für anorganische Säuren gefundenen Wert um so näher kommen, je verdünnter die Lösung ist. Auch diese Folgerung der Theorie haben Leblancs Versuche bestätigt.

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 373 (1897/8).

	Konzentration der Säure	Polarisation
Oxalsäure	$\frac{1}{1}$ normal	0·95 Volt
	$\frac{1}{2}$	1·00
	$\frac{1}{16}$	1·04
Brenztraubensäure .	$\frac{1}{1}$	1·57 Volt
	$\frac{1}{10}$	1·61
	$\frac{1}{50}$	1·67

Für die Halogenwasserstoffsäuren muß die kathodische Polarisation denselben 'ert haben wie für die Sauerstoffsäuren; die anodische Polarisation hingegen wird nach der chemischen Natur des Anion verschieden ausfallen, da die Energien und ıtropien von der chemischen Zusammensetzung abhängen.

Bei der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure und in geringerem Maße bei der ektrolyse der Bromwasserstoffsäure tritt ein sekundärer Prozeß ein: das Wasser d das ursprünglich an der Anode abgeschiedene Chlor setzen sich zu Chlorwasser- ıffsäure und Sauerstoff um nach der Gleichung:

$$\frac{1}{2} H_2 O + Cl = H Cl + \frac{1}{4} O_2$$

d zwar ist dieser Umsatz um so vollständiger, je verdünnter die elektrolysierte ure ist. Wie eine einfache Überlegung lehrt, muß infolge davon die Polarisation der Chlorwasserstoffsäure dem für die Sauerstoffsäuren gefundenen Werte umso her kommen, je verdünnter die Säure ist. Das hat Leblanc in der Tat gefunden:

Konzentration der Säure	Polarisation
$\frac{2}{1}$ normal	1·26 Volt
$\frac{1}{1}$	1·31
$\frac{1}{2}$	1·34
$\frac{1}{12}$	1·56
$\frac{1}{32}$	1·69

Die von Leblanc und seinen Nachfolgern bestimmten „Zersetzungsspannungen" ziehen sich alle auf Platinelektroden. Nach unseren theoretischen Betrachtungen ıd für die Größe dieser Potentialdifferenzen in erster Linie die Vorgänge in und der Elektrode von ausschlaggebender Bedeutung. Es ist daher zu erwarten, daß : Vorgeschichte sowohl als auch das Material der Elektrode, die man benützt, für : den Knickpunkten entsprechenden Potentialdifferenzen entscheidend sein werden, ß daher die Resultate aller derartiger Aufnahmen von Zersetzungskurven mit großer rsicht aufzunehmen sind.

Dafür hat eine interessante Untersuchung von Luther und Brislee[1]) merk- ırdige Belege geliefert.

Müller[2]) hat bei der Aufnahme der Kurve, welche für Salzsäure die Strom- ensität als Funktion der Anodenspannung darstellt, an glatten Platinelektroden niedrigem Potential einen „Knickpunkt" gefunden, den er für das Entladungs- tential der Chlorionen hielt. Die Stromintensität steigt dann mit steigendem äußeren tential bis zu einem Maximum, um dann eine ganze Strecke hindurch konstant zu iben, gleich als hätte man es mit einem „Sättigungsstrom" wie bei der Elektrizi- sleitung in Gasen zu tun. Schließlich setzt sich bei Potentialen, die der Zersetzung ı Wassers entsprechen, ein zweiter ansteigender Ast an dieses horizontale Stück

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 45, 216 (1903).
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 26, 1 (1901).

der Kurve an. Diese Beobachtung ist von Luther und Brislee bestätigt worden, die zugleich die interessante Wahrnehmung machten, daß die Intensität dieses „Sättigungsstromes“ dem Quadrat der Konzentration der Chlorionen in der elektrolysierten Flüssigkeit proportional ist.

Es läßt sich eine theoretische Deutung für diese merkwürdige Erscheinung auffinden, allerdings unter der mißlichen Voraussetzung, daß der primäre Vorgang an der Anode die Entladung eines zweiwertigen Bichloriones sei, das innerhalb der Lösung mit den Chlorionen im Gleichgewicht steht, von dessen Existenz man aber bisher noch nichts weiß. Daß diese Theorie aber mehr eine Probe theoretischen Scharfsinnes und mathematischer Geschicklichkeit als eine Deutung der wirklichen Vorgänge ist, heben Luther und Brislee selber hervor. Bei näherer Untersuchung zeigte sich nämlich, daß die Stromdichte nicht nur eine Funktion der Konzentration der Chlorionen ist, sondern auch von der Vorgeschichte der Elektrode in bedeutsamer Weise abhängt. Wenn man die Potentialdifferenz, die dem horizontalen Aste der Kurve entspricht, langsam herabmindert, so erhält man nicht, wie doch erwartet werden sollte, konstante Stromintensität bei abnehmender Potentialdifferenz, sondern eine abnehmende Stromintensität. Steigert man dann die Potentialdifferenz, so erhält man gleichmäßig ansteigende Stromintensitäten, die Knicke und der horizontale Ast der Kurve sind gar nicht wieder zu erhalten. Der horizontale Ast ist überhaupt nur an glatten Platinelektroden zu erhalten, an Kohleelektroden und glatten Iridiumelektroden konnte er gar nicht aufgefunden werden. Endlich fanden Luther und Brislee für 0·1 normale Schwefelsäure an Iridiumelektroden ganz andere Zersetzungsspannungen wie an Platinelektroden. Die Knicke, die ja überhaupt nie scharf sind, hängen also, wie zu erwarten war, von der Beschaffenheit der Elektroden in hohem Maße ab. Dieselben können daher nicht so unmittelbar, wie es häufig geschieht, verschiedenen chemischen Vorgängen in der Grenzschicht des Elektrolyten zugeschrieben werden, da die Änderungen der Oberfläche der Elektrode von bedeutendem Einfluß sind.

Die Elektrodensubstanz muß nämlich gemäß der Theorie aus zwei Gründen für die Polarisation von Belang sein.

Wir erhielten für die kathodische Polarisation den Ausdruck:

$$\pi_k = A + \frac{RT}{2\varepsilon} \lg \frac{c_{H_2}}{C^2_H}$$

Bestimmen wir also das Minimum der Potentialdifferenz, das imstande ist, diese kathodische Polarisation zu überwinden, oder die der beginnenden Wasserstoffentwicklung entsprechende Potentialdifferenz, so müssen wir bei Anwendung verschiedenen Elektrodenmateriales verschiedene Werte erhalten, einerseits weil wegen des verschiedenen Teilungsverhältnisses des Wasserstoffes zwischen dem festen und dem flüssigen Lösungsmittel je nach der chemischen Natur des ersteren c_{H_2}, d. h. die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode verschiedene Werte haben wird, andererseits weil die von der Konzentration unabhängige Größe A für den in verschiedenen Metallen aufgelösten Wasserstoff verschieden ist. Es ist, um die so bequeme Terminologie von Nernst auch auf diesen Fall anzuwenden, die Lösungstension von der chemischen Natur des Lösungsmittels abhängig und das Lösungsmittel für den hier in Betracht kommenden Wasserstoff ist eben das Metall der Elektrode. Nur so lange man mit Elektroden aus demselben Material arbeitet, kann A als eine Konstante behandelt werden.

Es ist nun eine besonders von W. v. Siemens und H. v. Helmholtz konstatierte Tatsache, daß die Polarisation mit steigendem äußeren Druck steigt. Das wäre im Sinne der Theorie so zu deuten, daß mit steigendem Druck gemäß dem

Henry-Daltonschen Gesetze die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte in der flüssigen Lösung und infolge des sich herstellenden Verteilungsgleichgewichtes auch in den Elektroden steigt.

Wir können, wenn wir alle von der Konzentration unabhängigen Glieder in eine Bezeichnung zusammenfassen, setzen:

$$\pi = A + \frac{RT}{\varepsilon} \lg c_{H_2}^{\frac{1}{2}} \, c_{O_2}^{\frac{1}{4}}$$

Es betrage bei dem Drucke p_1 die Konzentration der Gase in den Elektroden:

$$c_{1H_2} \text{ und } c_{1O_2}$$

bei dem Druck p_2 hingegen

$$c_{2H_2} \text{ und } c_{2O_2}$$

Bezeichnen wir die den beiden Drucken entsprechenden Polarisationen mit π_1, beziehlich π_2, so ist:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left(\frac{c_{2H_2}}{c_{1H_2}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c_{2O_2}}{c_{1O_2}}\right)^{\frac{1}{4}}$$

Streng genommen hätten wir auch noch die Veränderlichkeit der Größe A mit dem Drucke berücksichtigen müssen. Dieselbe ist aber so gering, daß wir sie vernachlässigen können.

Da sich nun die Konzentrationen der Gase in den Elektroden wie die Drucke untereinander verhalten müssen, so erhalten wir:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{3}{4}} = \frac{3\,RT}{4\varepsilon \times 0{\cdot}4343} \lg_{10} \frac{p_2}{p_1}$$

Es betrug bei den Versuchen von H. v. Helmholz[1])

$$p_2 = 742 \; mm \text{ Quecksilber}$$
$$p_1 = 10 \; mm \text{ Wasser} = \frac{10}{13{\cdot}596} \; mm \text{ Quecksilber}$$

Es wird mithin:

$$\lg_{10} \frac{p_2}{p_1} = 3{\cdot}004$$

so daß wir setzen können:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{9\,RT}{4\varepsilon \times 0{\cdot}4343}$$

Setzen wir hier ein:

$$R = 831{\cdot}5 \times 10^5; \quad T = 293; \quad \varepsilon = 9658$$

so ergibt sich:

$$\pi_2 - \pi_1 = 1{\cdot}30 \times 10^7 \text{ abs. E.} = 0{\cdot}13 \text{ Volt}$$

v. Helmholtz fand, daß bei dem Drucke p_1 die Gasentwicklung bei einer polarisierenden Potentialdifferenz von 1·63 bis 1·64 Volt begann. Unserer Rechnung gemäß müßte die Gasentwicklung unter dem Drucke p_2 bei einer Potentialdifferenz von 1·76 bis 1·77 Volt beginnen, während v. Helmholtz in der Tat den Beginn der Gasentwicklung bei einer Potentialdifferenz von 1·79 bis 1·82 Volt beobachtete.

Wulf[2]) hat innerhalb sehr viel weiterer Grenzen der Druckunterschiede die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffelektrode von dem Druck untersucht. Gemäß unserer Formel müßte für diese Elektrode:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \lg \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{2 \times 0{\cdot}4343 \times 9658} \lg_{10} \frac{p_2}{p_1}$$

[1]) Wiedemann, Annalen 34, 737 (1888); Ges. Abh. 3, 266.
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 48, 87 (1904).

sein. Da es sich nur um das Verhältnis der beiden Drucke handelt, so ist es offenbar ganz gleichgültig, in welchen Einheiten wir dieselben messen. Wulf gibt die von ihm angewendeten Drucke in Atmosphären an. Bezeichnet π_1 die elektromotorische Kraft der Wasserstoffelektrode unter dem Druck einer Atmosphäre, so ist $p_1 = 1$ zu setzen und gemäß der Theorie müßte

$$\Delta\pi = \frac{RT}{2 \times 0\cdot4343 \times 9658} \lg_{10} p_2$$

oder:

$$\frac{\Delta\pi}{\lg_{10} p_2} = \frac{RT}{2 \times 0\cdot4343 \times 9658} \times 10^{-8} = 0\cdot0290 \text{ Volt}$$

betragen. Die Versuchsergebnisse von Wulf stimmen mit diesem berechneten Werte vorzüglich überein:

p (Atm.)	π (Volt)	$\Delta\pi$	$\frac{\Delta\pi}{\lg_{10} p_2}$
1	0·711		
700	0·793	0·082	0·0286
500	0·790	0·079	0·0293
100	0·767	0·056	0·0280
		Mittel . .	0·0286

Auch Wulf nahm für π die der beginnenden Gasentwicklung entsprechenden Potentialdifferenzen. Die Leblancschen Zersetzungspunkte erwiesen sich als nahezu von dem Druck unabhängig, sind also offenbar etwas ganz anderes als die wirklichen, der beginnenden Gasentwicklung entsprechenden Polarisationen.

H. v. Helmholtz hat ferner bei verschiedenen Gelegenheiten darauf hingewiesen, daß für die in den Elektroden einer polarisierten Zersetzungszelle aufgelösten Gase die Potentialdifferenz die Rolle eines Druckes übernehmen kann: es werden durch höhere Potentialdifferenzen größere Gasmengen in die Elektroden gepreßt als durch niedere. Demnach müßte die Polarisation in verdünnten Säuren in hohem Maße von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle abhängen. Es scheint nach Messungen, die H. Jahn in Gemeinschaft mit Schönrock[1]) und allein[2]) durchgeführt hat, daß dem in der Tat so ist und daß viele von den beobachteten und auf Rechnung des Übergangswiderstandes gesetzten Abnormitäten auf den erwähnten Umstand zurückzuführen sind, so daß von einem von der Stromintensität unabhängigen Maximum der Polarisation streng genommen nicht gesprochen werden kann.

Es wurde für eine Zersetzungszelle, welche verdünnte Schwefelsäure zwischen großen platinierten Platinelektroden enthielt, die Stromintensität (J) in Amper, die Summe der Polarisation und der Ohmschen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden (Δ) in Volt gemessen. Der Widerstand der Zersetzungszelle konnte, da nach den Erfahrungen von Koch und Wüllner an großen Elektroden kein Übergangswiderstand auftritt, angesichts der nur minimalen Konzentrationsänderungen, welche die Säure durch die Wasserzersetzung erlitt, als konstant betrachtet werden. Hat man für zwei mit verschiedenen Stromintensitäten ausgeführte Versuche erhalten:

$$\Delta_1 = J_1 x + p \quad \text{und} \quad \Delta_2 = J_2 x + p$$

wo x den Widerstand der Zersetzungszelle, p die zunächst als konstant betrachtete Polarisation bezeichnet, so ergibt sich:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **16**, 45 (1895).
[2]) Ibid. **26**, 385 (1898).

$$x = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} \text{ und } p = \Delta_1 - J_1 \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1}$$

Die Resultate einer bei 0^0 mit normaler Schwefelsäure ausgeführten Versuchsreihe waren:

Nr.	Δ	J
1	2·1274 Volt	0·020264 Amp.
2	2·1990	0·036205
3	2·2890	0·070821
4	2·3748	0·099148
5	2·4923	0·15431
6	2·6674	0·24866

Berechnet man aus diesen Beobachtungsdaten mit Hilfe der obigen Formel den Widerstand der Zersetzungszelle, so ergibt sich:

x = 4·49 Ohm aus 1 und 2
= 2·60 „ „ 2 „ 3
= 3·03 „ „ 3 „ 4
= 2·13 „ „ 4 „ 5
= 1·86 „ „ 5 „ 6

Es ergeben sich also für den scheinbaren Widerstand der Zersetzungszelle durchaus keine konstanten Werte, sondern derselbe nimmt im allgemeinen mit steigender Stromintensität ab. Der Grund für diese Erscheinung kann nur darin gesucht werden, daß die Voraussetzung von der Konstanz der Polarisation nicht zutrifft, daß der Ansatz mithin in folgender Weise gemacht werden muß:

$$\Delta_1 = J_1 x + p_1$$
$$\Delta_2 = J_2 x + p_2$$

mithin:

$$x = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} - \frac{p_2 - p_1}{J_2 - J_1}$$

Je kleiner die Differenz $p_2 - p_1$ ist, desto mehr wird sich diese Formel der früheren nähern. Diese Bedingung wird umso eher erfüllt sein, je größer die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle ist, mit je stärkeren Strömen man also polarisiert. Bei der Elektrolyse mit geringen Potentialdifferenzen, wo die Differenz $p_2 - p_1$ relativ bedeutende Werte annehmen kann, müssen demnach die unter Vernachlässigung derselben berechneten Widerstände viel zu groß ausfallen.

Die oben abgeleitete thermodynamische Formel für die Polarisation in einer verdünnten Sauerstoffsäure gestattet, den Wert von $p_2 - p_1$ zu ermitteln. Die Änderung der Gesamtenergie und ebenso die Entropien je einer Molekel der in Betracht kommenden chemischen Individuen sind von der Konzentration, also auch von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle unabhängig. Der Grund für eine Änderung der Polarisation kann daher nur in der Abhängigkeit der Konzentration der Zersetzungsprodukte in den Elektroden von der Potentialdifferenz gesucht werden. Macht man die naheliegende Annahme, daß die Konzentration der Gase in den Elektroden der Potentialdifferenz zwischen denselben proportional sei, nach Analogie des Henry-Daltonschen Gesetzes, indem man die Potentialdifferenz die Rolle eines Druckes übernehmen läßt, so müßte

$$p_2 - p_1 = \beta \lg \frac{J_2}{J_1}$$

sein, wenn β eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Wir erhalten demnach durch die Kombination dreier Versuche für die Berechnung von x und β die beiden Gleichungen:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} = x + \frac{\beta}{J_2 - J_1} \lg \frac{J_2}{J_1}$$

$$\frac{\Delta_3 - \Delta_2}{J_3 - J_2} = x + \frac{\beta}{J_3 - J_2} \lg \frac{J_3}{J_2}$$

in denen die natürlichen Logarithmen ohneweiteres durch Briggische ersetzt werden können, da dadurch nur der Wert der Proportionalitätskonstante β verändert wird. Aus den Beobachtungen 1, 4, 6 berechnet sich nach den obigen Formeln:

$$x = 1{\cdot}437 \quad \text{Ohm}$$
$$\beta = 0{\cdot}19422$$

Der berechnete Wert von x stimmte mit dem durch Telephon und Wechselströme ermittelten Widerstande der Zersetzungszelle sehr angenähert überein.

Bezeichnen wir nun die dem Maximum der Polarisation entsprechende Potentialdifferenz mit $J_0 x$, den von der Potentialdifferenz unabhängigen Anteil der Polarisation mit φ, so ergibt sich für das Maximum der Polarisation

$$p_0 = \varphi + \beta \lg J_0 x$$

und für die der Stromintensität J_1 entsprechende Polarisation:

$$p_1 = \varphi + \beta \lg J_1 x = p_0 - \beta \lg J_0 + \beta \lg J_1 = \Delta_1 - J_1 x$$

oder:

$$\Delta_1 - J_1 x - \beta \lg J_1 = \Delta_n - J_n x - \beta \lg J_n = p_0 - \beta \lg J_0 = \varphi = \text{Const.}$$

Die obigen Versuche bestätigen diese Folgerung vollkommen, denn man findet für die Konstante φ:

1)	2·1274 — 0·0291 + 0·3292 = 2·4275
2)	2·1990 — 0·0520 + 0·2802 = 2·4272
3)	2·2898 — 0·1018 + 0·2235 = 2·4115
4)	2·3748 — 0·1425 + 0·1951 = 2·4274
5)	2·4923 — 0·2218 + 0·1578 = 2·4283
6)	2·6674 — 0·3573 + 0·1175 = 2·4276

Im Mittel seiner sämtlichen mit derselben Zersetzungszelle ausgeführten Messungen erhielt Jahn für die Polarisation in normaler Schwefelsäure bei 0° C und bei 40° C:

$$\left.\begin{array}{l}\text{bei } 0^0\text{ C: } p = 2{\cdot}4033 + 0{\cdot}18452 \lg_{10} J \\ \text{bei } 40^0\text{ C: } p = 2{\cdot}1320 + 0{\cdot}12605 \lg_{10} J\end{array}\right\} \text{Volt.}$$

Diese beiden Formeln wurden nun auf kalorimetrischem Wege geprüft durch direkte Ermittlung des Energieverlustes der Batterie während der Elektrolyse der normalen Schwefelsäure durch verschieden starke Ströme. Die Stromintensität während der Elektrolyse der auf 0° C abgekühlten normalen Schwefelsäure betrug

0·0080569 Amp.

Für diese Stromintensität berechnet sich gemäß der obigen Formel die Polarisation zu:

2·0170 Volt

und der Wärmeverlust der Batterie für die willkürlich gewählte Stromeinheit von 0·01 Amp. zu

17·11 cal.

während der sehr angenähert gleiche Wert

17·35 cal.

ekt gefunden wurde. Als Zeiteinheit für die Berechnung der Stromenergie war e Stunde (3600 Sekunden) gewählt.

Während der Elektrolyse der auf 40° C erwärmten normalen Schwefelsäure rug die Stromintensität

0·0081605 Amp.

: diese Stromintensität berechnet sich die Polarisation zu

1·8688 Volt

l der Wärmeverlust der Batterie für unsere Stromeinheit zu:

15·89 cal.

ırend direkt der identische Wert

15·88 cal.

unden wurde.

Um die Steigerung der Polarisation mit steigender Stromintensität kalori:risch konstatieren zu können und damit eine weitere experimentelle Prüfung erer logarithmischen Formel durchzuführen, bediente sich Jahn des folgenden nstgriffes, da ihm eine stärkere Batterie, die in seinem Kalorimeter hätte unter›racht werden können, nicht zur Verfügung stand.

Er elektrolysierte mit Hilfe derselben Batterie, die für die soeben besprochenen ·suche gedient hatte, normale Schwefelsäure bei 0° und bei 40° C zwischen einer thode aus platiniertem Platin und einer Anode aus galvanisch niedergeschlagenem pfer. Die Zersetzungszelle war so eingerichtet, daß sich die durch ein flaches ıschen unterfangene Kathode über der Anode befand, wodurch verhindert wurde, l die an der Anode entstehende Kupfersulfatlösung zu der Kathode gelangte. rch die Zerstörung der anodischen Polarisation mußte die Stromintensität wesentı gesteigert werden. Den Wärmeverlust für die gesamte Polarisation erhielt man ın einfach dadurch, daß man zu dem direkt gefundenen Wärmeverlust den bei der :ktrolyse des Kupfersulfates gefundenen Wärmeverlust addierte.

Die Stromintensität während der Elektrolyse der auf 0° C abgekühlten ·malen Schwefelsäure betrug

0·014592 Amp.

r diese Stromintensität berechnet sich nach unserer logarithmischen Formel die larisation zu

2·0645 Volt

d dementsprechend der Wärmeverlust der Batterie für die von uns adoptierte ·omeinheit und Zeiteinheit zu:

17·56 cal.

Der direkt ermittelte Wärmeverlust betrug:

4·49 cal.

ldieren wir dazu 13·33 cal., d. h. den Wärmeverlust der Batterie während der rsetzung einer auf 0° C abgekühlten Kupfersulfatlösung, so erhalten wir

17·82 cal.

ıo einen mit dem berechneten sehr angenähert übereinstimmenden Wert.

Die Stromintensität während der Zersetzung der auf 40° C erwärmten hwefelsäure betrug

0·015171 Amp.

Dieser Stromintensität entspricht gemäß unserer logarithmischen Formel die larisation:

1·9027 Volt

und der Wärmeverlust der Batterie berechnet sich zu

16·18 cal.

Gefunden wurde der Wärmeverlust

4·14 cal.

Durch Addition von 12·09 cal., d. h. dem Wärmeverlust der Batterie während der Zersetzung einer auf 40° C erwärmten Kupfersulfatlösung ergeben sich:

16·23 cal.

was mit dem berechneten Wärmeverlust nahezu vollständig übereinstimmt.

Die logarithmische Formel hat sich also bei der Prüfung mit Hilfe des Kalorimeters nach jeder Richtung hin bewährt.

Es gibt nun aber, wie schon oben hervorgehoben wurde, noch eine andere Instanz, welche auf die Polarisation einen maßgebenden Einfluß ausübt, und das ist die chemische Natur der als Elektroden benützten Metalle. Dieser Einfluß wird im allgemeinen besonders starke Änderungen der Polarisation bedingen, da nicht allein die Konzentration der in den Elektroden gelösten gasförmigen Zersetzungsprodukte, sondern wegen der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten auch die Lösungstension der Gase für verschiedene Elektroden verschieden sein wird.

Die Erfahrung hat diese Voraussage der Theorie bestätigt. Schon Ritter und Henrici[1]) hatten den Einfluß des Elektrodenmateriales auf die Polarisation bemerkt. Raoult[2]) fand für die Wasserstoffpolarisation bei Anwendung einer Elektrode aus:

Platin.	0·95 Daniell
Gold	0·99
Kupfer	0·42
Quecksilber.	1·09

Versuche von Tait[3]) ergaben:

Platte mit Sauerstoff	Platte mit Wasserstoff	Polarisation
Platin	Platin	1·64 — 2·30 Daniell
„	Palladium	1·50 — 1·85
Palladium	Platin	1·60 — 1·91
Platin	Eisen	2·16

Ebenso fand Fromme[4]) für den Maximalwert der Wasserstoffpolarisation auf

Gold	1·359 Daniell
Kohle . . .	1·193
Silber . . .	1·055
Kupfer . .	0·033

und F. Streintz[5]) für das Maximum der Polarisation mit:

	Sauerstoff	Wasserstoff
Quecksilber . . .	—	1·44 Volt
Gold	1·24 Volt	0·95
Platin	0·95	0·93

[1]) Wiedemann, Elektrizität 2, 743.
[2]) Annal. de Chim. et Phys. [4] 2, 365 (1864).
[3]) Phil. Mag. [4] 38, 243 (1869).
[4]) Wiedemann, Annalen 12, 399 (1881).
[5]) Ibid. 32, 116 (1887); 33, 470 (1888).

chlagendsten haben die Versuche von Caspari[1]) den Einfluß des Elektroden-
ïales auf die Polarisation dargetan. Derselbe stellte zwischen zwei in getrennten
ien befindlichen Elektroden die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende
tialdifferenz her und maß die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und
mit Wasserstoff beladenen platinierten Platinelektrode in normaler Schwefel-
. Diese Potentialdifferenzen fielen für die verschiedenen als Kathoden benützten
le sehr verschieden aus:

Platin (platiniert) . . .	0·005 Volt
Gold	0·02
Platin (blank)	0·09
Silber	0·15
Nickel	0·21
Kupfer	0·23
Palladium	0·46
Kadmium	0·48
Zinn	0·53
Blei	0·64
Quecksilber	0·78

ın[2]) ist bei der Ermittlung des Minimum der kathodischen Polarisation zu ganz
gen Resultaten gekommen. Es ergab sich für die nach aufsteigenden Polarisa-
ı geordneten Metalle ganz dieselbe Reihenfolge, wie sie Caspari bei der Er-
ıng der sogenannten Überspannungen aufgefunden hatte:

	Coehn	Caspari
Palladium	—0·26 Volt	0·46 Volt
Platin	0	0·005
Eisen	0·03	0·08
Gold	0·05	0·02
Silber	0·07	0·15
Nickel	0·14	0·21
Kupfer	0·19	0·23
Aluminium . . .	0·27	—
Blei	0·36	0·64
Quecksilber . . .	0·44	0·78

das Palladium macht, wie man sieht, eine Ausnahme. Offenbar stört hier die
ındungsfähigkeit des Palladium mit Wasserstoff.

Schon Caspari hat darauf hingewiesen, daß die Oberflächenbeschaffenheit
Elektrode auf die von ihm gefundenen Spannungen ohne wesentlichen Belang
ınd Coehn konnte in Gemeinschaft mit E. Neumann[3]) nachweisen, daß auch
stem Quecksilber das Entladungspotential des Wasserstoffes exzeptionell hoch ist.

Ferner fanden Coehn und Osaka,[4]) daß auch die Sauerstoffentwicklung an
chiedenen Elektroden bei verschiedenen Potentialen beginnt:

Nickel (schwammig) . . .	1·28 Volt
Gold	1·75
Platin (blank)	1·67
Palladium	1·65
Platin (platiniert)	1·47

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 30, 88 (1899).
[2]) Ibid. 38, 609 (1901).
[3]) Ibid. 39, 353 (1902).
[4]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 34, 86 (1903).

Bei andauernder Elektrolyse mit konstanter Stromintensität steigen diese Potentiale weiter bis zu Höchstwerten, die, wie Foerster und Piguet[1]) nachgewiesen haben, ebenfalls von dem Elektrodenmaterial abhängen. So fanden sie für die Wasserstoffentwicklung in zweifach normaler Schwefelsäure:

Kathodenmaterial	Zur Gasentwicklung nötiges Minimum der Potentialdifferenz	Kathodenpotential $J = 0\cdot04 \frac{Amp}{Cm^2}$	$J = 0\cdot125 \frac{Amp}{Cm^2}$
Platin (platiniert)	0·005 Volt	0·05 Volt	0·07 Volt
Platin (blank)	0·07	—	—
Gold	0·055	0·86	0·96
Nickel	0·1	0·64	0·74
Kupfer	0·1	0·67	0·79
Zinn	0·43	1·08	1·16
Kadmium	0·48	1·18	1·23
Blei	0·35	1·26	1·35
Quecksilber	0·43	1·25	1·32

Und für die Sauerstoffentwicklung gilt Ähnliches. Die der dauernden Elektrolyse entsprechenden Potentiale bilden sich nie sofort aus, sondern sie bedürfen zu ihrer Entwicklung bis zum Höchstwerte immer einer gewissen Zeit. Offenbar spielen hier die Diffusionsvorgänge in den Elektroden eine bedeutende Rolle. Ferner treten diese Anstiege der Elektrodenpotentiale nur auf, wenn sich die betreffenden Gase primär an oder vielmehr in den Elektroden entwickeln und stellen sich die Höchstwerte bei hohen Stromdichten besonders schnell ein. Endlich läßt sich aus der obigen Tabelle erkennen, daß die Kathodenpotentiale mit steigender Stromintensität steigen.

H. Jahn hat bei einigen bei 0° C ausgeführten Versuchen gefunden, daß ganz entsprechend den theoretischen Erwartungen die Polarisation in der normalen Schwefelsäure bei Anwendung einer Quecksilberkathode bedeutend höher ausfiel als bei Anwendung einer Platinkathode. Die Polarisation steigt gleichfalls mit steigender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, und zwar nach demselben Gesetz, dem wir bei den früheren Messungen mit Platinelektroden begegnet sind. Diese Verhältnisse mögen durch die Resultate einer der ausgeführten Versuchsreihen erläutert werden. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie in der früheren Tabelle.

Nr.	Δ	J
1	3·2106 Volt	0·030403 Amp.
2	3·2936	0·040638
3	3·3707	0·051807
4	3·5057	0·075906
5	3·6885	0·11294
6	3·8695	0·15438
7	4·1877	0·23896

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$x = 2\cdot9443 \text{ Ohm}$$
$$\beta = 0\cdot40551$$

und für die Konstante

$$\varphi = \Delta - Jx - \beta \lg_{10} J$$

ergeben sich die Werte:

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **10**, 714 (1904).

1)	3·2106 — 0·0895 + 0·6152 = 3·7363
2)	3·2936 — 0·1197 + 0·5641 = 3·7381
3)	3·3707 — 0·1525 + 0·5213 = 3·7395
4)	3·5057 — 0·2235 + 0·4541 = 3·7363
5)	3·6885 — 0·3325 + 0·3881 = 3·7441
6)	3·8695 — 0·4545 + 0·3290 = 3·7440
7)	4·1877 — 0·7036 + 0·2521 = 3·7362

Mittel seiner sämtlichen Messungen setzt Jahn:

$$p = [3{\cdot}7610 + 0{\cdot}41202 \lg_{10} J] \text{ Volt.}$$

diesen auf den ersten Blick unwahrscheinlich hohen Polarisationswert zu ren, wurden einige kalorimetrische Messungen ausgeführt. Es wurde zu- r Wärmeverlust der Batterie bei der Elektrolyse der normalen Schwefel- schen einer Anode aus platiniertem Platin und einer Kathode aus Queck- ıittelt. Die Stromintensität bei diesen Versuchen betrug

0·004463 Amp.

·echnet sich nach der obigen logarithmischen Formel die Polarisation zu

2·7920 Volt

Värmeverlust der Batterie für die von uns adoptierte Einheit des Stromes ıeit zu

23·74 cal.

lie direkte kalorimetrische Messung

23·70 cal.

ı vollkommen übereinstimmenden Wert ergab.

die Polarisation auch für eine höhere Stromintensität kalorimetrisch zu ı, wurde die auf 0° C abgekühlte normale Schwefelsäure durch die in dem .er befindliche Batterie zwischen einer Kathode aus Quecksilber und einer ȝ galvanisch niedergeschlagenem Kupfer elektrolysiert. Die Stromintensität . Versuchen betrug

0·010599 Amp.

·echnet sich nach unserer Formel die Polarisation

2·9474 Volt

ntsprechende Wärmeverlust der Batterie müßte betragen:

25·06 cal.

funden wurde der Wärmeverlust

12·23 cal.

dition von 13·33 cal., d. h. des Wärmeverlustes der Batterie während der ȝ einer auf 0° C abgekühlten Kupfersulfatlösung ergibt sich

25·56 cal.

em aus der Polarisation berechneten Wärmeverlust sehr angenähert über-

.

ɔ auch hier hat sich die logarithmische Formel vortrefflich bewährt.

ız merkwürdige Erscheinungen treten bei der Polarisation von Aluminium- verdünnter Schwefelsäure auf. Schon Beetz[1]) hat darauf hingewiesen,

[1]) Poggendorff, Annalen 156, 456 (1875).

daß die Polarisation in diesem Falle mit steigender Stromintensität scheinbar ins Unbegrenzte steigt. Er fand:

Stromintensität . . .	0·031;	0·076;	0·252;	0·304;	0·457;
Polarisation (Daniell)	1·29;	2·23;	3·37;	4·28;	5·30

Dieselbe Erscheinung ist dann später durch F. Streintz[1]) beobachtet worden, der die Polarisation durch Wasserstoff und durch Sauerstoff getrennt ermittelte. Dabei stellte sich heraus, daß die Wasserstoffpolarisation außerordentlich geringfügig ist, während die Sauerstoffpolarisation mit steigender elektromotorischer Kraft der polarisierenden Kette ins Unbegrenzte steigt. Es ergab sich:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Polarisation p	ε
1·1 Volt	0·79 Volt	0·72
2·2	1·60	0·73
3·3	2·40	0·73
4·4	3·10	0·70
5·5	4·27	0·78
9·9	6·40	0·65
12·10	7·42	0·61
19·2	13·52	0·70
28·8	17·00	0·59

Beetz sprach die wahrscheinlich richtige Vermutung aus, daß diese hohe Polarisation, die nach den Messungen von Streintz der elektromotorischen Kraft der polarisierenden Kette angenähert proportional ist, auf die Bildung einer unlöslichen Schicht — wahrscheinlich von basischem Aluminiumsulfat[2]) — zurückzuführen sei, die die Oberfläche der Aluminiumanode überzieht, so daß man es mit einer Kondensatorladung zu tun hat. Damit steht im Einklang, daß die anodische Polarisation des Aluminium in verdünnter Salpetersäure vollkommen normal ist.

Polarisation in den verdünnten Lösungen der Alkalisalze und der Alkalien.

Nach den früher auseinandergesetzten Versuchen von Daniell und Miller können wir annehmen, daß bei der Elektrolyse der Alkalisalze an der Kathode zunächst die Alkalimetalle zur Umladung und zur Abscheidung kommen, daß sich aber die elektrisch neutralen Metallmolekeln mit dem Lösungswasser sofort unter Wasserstoffentwicklung in die betreffenden Hydroxyde verwandeln. Diese Auffassung der Vorgänge ist in neuerer Zeit mehrfach bemängelt worden; man neigte vielmehr zu der Anschauung hin, daß die durch den Strom zur Kathode gedrängten Alkaliionen daselbst das Wasser in Wasserstoffionen und Hydroxylionen spalten. Die letzteren bleiben in der Wirkungssphäre der positiv geladenen Alkaliionen, die ersteren werden umgeladen, so daß elektrisch neutraler Wasserstoff zur Abscheidung kommt.

Es läßt sich für keine dieser beiden Auffassungen ein absolut zwingendes Argument beibringen. Doch haben es die kalorimetrischen Versuche von Jahn über den Wärmeschwund bei der Elektrolyse von verdünntem Ätznatron unter An-

[1]) Wiedemann, Annalen **34**, 751 (1888).

[2]) Vgl. Norden, Zeitschr. für Elektrochemie **6**, 159; 188 (1899) und F. Fischer, ibid. **10**, 869 (1904).

ıdung einer Quecksilberkathode sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Alkaliionen när zur Abscheidung gelangen. Auch Versuche von Glaser[1]) scheinen für die näre Abscheidung der Alkaliionen zu sprechen. Der genannte Experimentator ittelte in ähnlicher Weise wie Leblanc die einer plötzlichen Steigerung der ımintensität entsprechende Badspannung, nur machte er die Erscheinungen da-ch auffälliger, daß er einer sehr kleinen Elektrode, einer in Glas eingeschmolzenen tinspitze, eine sehr große, also nahezu unpolarisierbare Platinelektrode gegenüber-lte. Bei der Elektrolyse der Alkalien fand er nun für die kathodische Polari-on den ersten Knick in der die Stromintensität als Funktion der polarisierenden entialdifferenz darstellenden Kurve bei 1·08 Volt, was der beginnenden Kon-tion entsprechen würde. Doch tritt bei dieser Potentialdifferenz noch keine ernde Wasserstoffentwicklung ein. Diese beginnt erst bei höherer Potential-renz, und zwar bei einer umso höheren Potentialdifferenz, je verdünnter die alilösung ist. So fand Glaser für Kaliumhydroxyd:

Konzentration der Lösung	π
10 normal	1·32 Volt
4	1·39
$\frac{1}{8}$	1·45
$\frac{1}{80}$	1·46

für Natriumhydroxyd:

Konzentration der Lösung	π
5 normal	1·28 Volt
1	1·32
$\frac{1}{8}$	1·35

Diese Beobachtungen scheinen zu erweisen, daß die dauernde Elektrolyse der alilösungen erst eintritt, wenn die Badspannung hoch genug ist, um die Um-ung der Alkaliionen zu ermöglichen. Die überwiegende Menge des an der thode entstehenden Wasserstoffes würde also ihre Entstehung der Zersetzung des ssers durch das primär abgeschiedene Alkalimetall verdanken.

Die folgende einfache Betrachtung ist imstande, über diese Verhältnisse Licht verbreiten.

Die Änderung der freien Energie bei der Abscheidung eines Metalles im kom-cten Zustande beträgt:

$$\delta \mathfrak{F} = \delta U - T\,(s_m - \sigma_m + R \lg C_m)$$

die Konzentration des kompakt abgeschiedenen Metalles gleich 1 zu setzen ist.

Zersetzt das Metall das Wasser nach der Gleichung:

$$M + H_2O = MHO + H$$

wird, wenn wir das gelöste Hydroxyd als vollständig in seine Ionen gespaltet rachten, eine Änderung der freien Energie im Betrage von

$$\delta \mathfrak{F}' = \delta U' - T\,(\sigma_m - R \lg C_m + \sigma_{OH} - R \lg C_{OH} + \tfrac{1}{2}\,\sigma_{H_2} - \frac{R}{2} \lg C_{H_2} - s_m - \sigma_{H_2O})$$

reten, da wir die Konzentration des Wassers wieder angenähert gleich 1 setzen nen.

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 424 (1898).

Ist

$$\partial \mathfrak{F}' < 0$$

so wird die Auflösung des Metalles unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehen. Es ist nun offenbar:

$$\partial U' = -\partial U + \partial U_1$$

wo ∂U_1 die Vermehrung der Gesamtenergie bei der Spaltung einer Molekel Wasser in ein gelöstes Hydroxylion und eine halbe Molekel gelösten Wasserstoffes gibt. Unsere Bedingung

$$\partial \mathfrak{F}' < 0$$

läßt sich demnach in die Form bringen:

$$\partial U_1 - T\left(\sigma_{OH} - R \lg C_{OH} + \tfrac{1}{2}\sigma_{H_2} - \tfrac{1}{2} R \lg C_{H_2} - \sigma_{H_2O}\right) < \partial \mathfrak{F}$$

oder in Worten:

Damit an der Kathode das Metall unter Wasserzersetzung in Lösung gehe, muß die Zunahme der freien Energie bei der Abscheidung des kompakten Metalles größer sein als die der Spaltung des Wassers in seine gelösten Bestandteile entsprechende Zunahme der freien Energie.

Wird das Metall nicht im kompakten Zustande abgeschieden, sondern in einem Amalgam bei Benützung einer Quecksilberkathode oder in einer Legierung bei Elektrolyse einer gemischten Lösung mit passender Badspannung, so beträgt die nunmehr eintretende Vermehrung der freien Energie:

$$\partial \mathfrak{F}_1 = \partial U_2 - T\left(s'_m - R \lg c_m - \sigma_m + R \lg C_m\right)$$

Es ist, wie man sieht:

$$\partial \mathfrak{F}_1 < \partial \mathfrak{F}$$

denn ∂U_2 wird im allgemeinen kleiner als ∂U sein, ferner ist c_m, d. h. die Konzentration des Metalles in dem Amalgam, beziehlich in der Legierung kleiner als 1, so daß

$$\lg c_m < 0$$

sein muß. Da endlich s'_m, d. h. die Entropie eines amalgamierten, beziehlich eines legierten Metallatomes, von s_m, d. h. der Entropie eines Atomes des kompakten Metalles, verschieden ist, so kann sehr wohl der Fall eintreten, daß

$$\partial U_1 - T\left(\sigma_{OH} - R \lg C_{OH} + \tfrac{1}{2}\sigma_{H_2} - \tfrac{1}{2} R \lg C_{H_2} - \sigma_{H_2O}\right) > \partial \mathfrak{F}_1$$

ist; dann tritt die Wasserzersetzung an der Kathode nicht mehr ein, das Metall verbleibt in dem Amalgam, beziehlich der Legierung.

Das ist die thermodynamische Erklärung für die lange bekannte Erscheinung, daß man bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen der Salze von Leichtmetallen deren Amalgame bei Anwendung einer Quecksilberkathode erhalten kann.

Daß man durch die Elektrolyse gemischter Lösungen von Magnesiumsulfat und den Sulfaten von Nickel, Kobalt oder Eisen Legierungen der letzteren Metalle mit Magnesium herstellen kann, haben die Versuche von A. Siemens[1]) erwiesen. Derselbe erhielt bei der Elektrolyse gemischter Lösungen von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat, die in bezug auf das erstere Sulfat achtfach normal waren, während die Konzentration des Nickelsulfates variierte, Nickelmagnesiumlegierungen, die auf Nickel und Eisen sehr gut hafteten und bis zu 3 % Magnesium enthielten. Die Konzentration des Nickelsulfates in dem Bade, die Temperatur und die Stromdichte sind für die Darstellbarkeit, sowie für die Zusammensetzung der erhaltenen Legierung von großer Wichtigkeit. Mit Kobalt und Eisen gelang die Herstellung von Magnesiumlegierungen ebenfalls, doch enthielten die Legierungen mit Eisen höchstens 0·3 %

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 41, 249 (1904).

Magnesium. Zink, Kadmium und Kupfer gaben keine Magnesiumlegierungen, auch die Versuche mit Nickel und Lithium sowie Eisen und Lithium führten zu keinen sicheren Resultaten.

Für die thermodynamische Beschreibung der Polarisationsvorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von Alkalisalzen mit unangreifbaren Elektroden genügt die tatsächliche Beobachtung, daß für jedes an der Kathode abgeschiedene Wasserstoffatom unter Zersetzung einer halben Molekel Wasser ein Hydroxylion in die Lösung geschafft wird. Die diesem Umsatz entsprechende Änderung der freien Energie bezogen auf die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Menge der Ionen wird die kathodische Polarisation geben. Wir erhalten demnach unter Beibehaltung der früher benützten Bezeichnungsweise:

$$\pi_k = \partial U_k \, \partial n - \frac{T}{2} (s_{H_2} - R \lg c_{H_2}) \, \partial n - T (\sigma_{OH} - R \lg C_{OH}) \, \partial n$$
$$+ \frac{T}{2} (\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) \, \partial n$$

Durch Addition dieses Ausdruckes zu dem früher für die anodische Polarisation erhaltenen ergibt sich für die Gesamtpolarisation:

$$\pi = \Big[\partial U_k + \partial U_a - T (\sigma_{OH} - R \lg C_{OH}) - T (\sigma_H - R \lg C_H)$$
$$- \frac{T}{2} (s_{H_2} - R \lg c_{H_2}) - \frac{T}{4} (s_{O_2} - R \lg c_{O_2}) + \frac{3}{2} T (\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) \Big] \partial n$$

Die Polarisation in der verdünnten Auflösung eines Alkalisalzes muß also jedenfalls von der in der verdünnten Säure verschieden sein, da sich die freie Energie des Wassers in verstärktem Maße ändert, da außerdem der Ausdruck für die Polarisation in der Salzlösung das Glied

$$[- T (\sigma_{OH} - R \lg C_{OH}) - T (\sigma_H - R \lg C_H)] \, \partial n$$

enthält, welches in der Formel für die Polarisation in der verdünnten Säure fehlt. Endlich ist auch die Änderung der Gesamtenergie bei der Elektrolyse einer Salzlösung bedeutender als bei der Elektrolyse der verdünnten Säure. Im letzteren Falle gibt $\partial U_a + \partial U_k$ die bei der Zersetzung des Wassers zu Wasserstoff und Sauerstoff absorbierte Wärmemenge, im ersteren Falle dagegen wird dieselbe Menge Wasser zersetzt und außerdem noch das Salz in die Basis und die Säure gespalten: die Wärmeabsorption muß also um die Neutralisationswärme der Basis und der Säure größer ausfallen. Die Versuche von Jahn haben das auch ergeben. Derselbe fand mit Hilfe einer den Strom unterbrechenden Stimmgabel bei 0° C für die Polarisation in:

Natriumsulfat . . . 3·118 Volt
Kaliumsulfat . . . 3·130

Die entsprechenden Stromwärmen betragen also:

142·36 Kal., beziehlich 141·82 Kal.

Zieht man davon die der Polarisation in verdünnter Schwefelsäure bei derselben Temperatur entsprechende Stromwärme (108·93 Cal.) ab, so erhält man die Differenzen:

33·43 Kal. beziehlich 32·89 Kal.

während nach Thomsen die entsprechenden Neutralisationswärmen

31·38 Kal. beziehlich 31·29 Kal.

betragen.

Salze gleich starker Basen und gleich starker Säuren müssen dieselbe Polarisation zeigen, da in diesem Falle sowohl die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode, als die der Hydroxylionen an der Kathode gleich groß ist. Leblanc[1]) fand dementsprechend für die dem Beginn der dauernden Zersetzung entsprechende Polarisation:

Natriumnitrat	2·15 Volt
Natriumsulfat	2·21
Kaliumnitrat	2·17
Kaliumsulfat	2·20

und ebenso ergaben neuere Messungen von Jahn[2]) für Natriumsulfat und Lithiumsulfat dieselbe Polarisation:

Natriumsulfat

$$p_0 = [3{\cdot}3108 + 0{\cdot}41683 \lg_{10} J] \text{ Volt}$$
$$p_{40} = [2{\cdot}9827 + 0{\cdot}29572 \lg_{10} J]$$

Lithiumsulfat

$$p_0 = [3{\cdot}3298 + 0{\cdot}37697 \lg_{10} J] \text{ Volt}$$
$$p_{40} = [3{\cdot}0242 + 0{\cdot}2922 \lg_{10} J]$$

In den Lösungen der Alkalisalze schwächerer Säuren muß die Polarisation etwas kleiner ausfallen, da die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode etwas geringer ist. Leblanc fand in der Tat:

Natriumazetat	2·10 Volt
Natriumbutyrat	2·05
Natriumtartrat	1·98
Natriumbenzoat	2·00

Ebenso werden die Salze einer schwächeren Basis eine kleinere Polarisation zeigen, da die Konzentration der Hydroxylionen an der Kathode eine geringere ist. Leblanc fand für das Nitrat und das Sulfat des Ammonium:

Ammoniumnitrat	2·08 Volt
Ammoniumsulfat	2·11

und Jahn ermittelte die Polarisation in einer Ammoniumsulfatlösung zu:

$$p_0 = [2{\cdot}9093 + 0{\cdot}30021 \lg_{10} J] \text{ Volt}$$
$$p_{40} = [2{\cdot}6901 + 0{\cdot}24156 \lg_{10} J]$$

Die Polarisation fällt also in der Tat, wie die Theorie voraussehen ließ, in der Lösung der Ammoniumsalze kleiner aus als in der der Natriumsalze.

Bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen der Alkalimetalle wird die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie bei der Elektrolyse der Salze der Sauerstoffsäuren. Die anodische Polarisation wird hingegen je nach der chemischen Natur des zur Abscheidung kommenden Anion verschieden ausfallen. Die Gesamtpolarisation für die Natriumsalze und die Kaliumsalze derselben Säure muß gleich groß sein. Auch diese Folgerung der Theorie hat Leblanc bestätigt:

Natriumchlorid	1·98 Volt;	Kaliumchlorid	1·96 Volt
Natriumbromid	1·58 „ ;	Kaliumbromid	1·61 „
Natriumjodid	1·12 „ ;	Kaliumjodid	1·14 „

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 8, 311 (1891).
[2]) Ibid. 26, 423 (1898).

Daß das Ansteigen der Polarisation in einer Natriumsulfatlösung nach Beginn der Gasentwicklung durch dasselbe Gesetz normiert sein muß wie in verdünnter Schwefelsäure, ist unmittelbar einleuchtend. Jahn fand bei der Elektrolyse einer auf 0° C abgekühlten Natriumsulfatlösung:

Nr.	Δ	J
1	2·9347 Volt	0·032481 Amp.
2	3·0351	0·040604
3	3·1936	0·054754
4	3·4091	0·075059
5	3·7190	0·10651
6	4·0113	0·13882
7	5·4530	0·19052

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$x = 7{\cdot}5867 \text{ Ohm}$$
$$\beta = 0{\cdot}41683$$

und für die Konstante

$$\varphi = \Delta - Jx - \beta \lg_{10} J$$

erhalten wir:

1)	2·9347 — 0·2462 + 0·6204 = 3·3089
2)	3·0351 — 0·3078 + 0·5800 = 3·3073
3)	3·1936 — 0·4151 + 0·5259 = 3·3044
4)	3·4091 — 0·5691 + 0·4688 = 3·3088
5)	3·7190 — 0·8074 + 0·4054 = 3·3170
6)	4·0113 — 1·0524 + 0·3575 = 3·3164
7)	4·4530 — 1·4443 + 0·3001 = 3·3088

Die für die Polarisation in den verdünnten Auflösungen der Sulfate von Natrium, Lithium und Ammonium gefundenen Werte sind von Jahn[1]) einer direkten kalorimetrischen Prüfung unterzogen worden, indem er den Wärmeverlust der Batterie während der Elektrolyse dieser Salze ermittelte. Die Resultate dieser Messungen sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Elektrolyt	Temperatur	Stromintensität	Polarisation aus dem Wärmeverlust	Polarisation nach der logarithmischen Formel
Na_2SO_4 . . .	0° C	0·011847 Amp.	2·55 Volt	2·51 Volt
	40	0·012543	2·42	2·42
Li_2SO_4 . . .	0° C	0·012454 Amp.	2·65 Volt	2·61 Volt
	40	0·012896	2·45	2·47
$(NH_4)_2SO_4$.	0° C	0·013963 Amp.	2·39 Volt	2·35 Volt
	40	0·013814	2·23	2·24

Die kalorimetrischen Messungen haben also wie für die verdünnten Säuren so auch für die verdünnten Auflösungen der Alkalisulfate die logarithmische Formel vortrefflich bestätigt.

Bei der Elektrolyse einer Base, z. B. des Natriumhydroxydes, wird die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie bei der Elektrolyse der Natriumsalze. An der Anode kommen Hydroxylionen zur Abscheidung, die nach der Neutralisation ihrer negativen Ladungen in Wasser und Sauerstoff übergehen nach der Gleichung:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 29, 77 (1899).

$$HO = \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2$$

Die anodische Polarisation wird demnach den Wert haben:

$$\pi_a = \left[\delta U_a + T (\sigma_{OH} - R \lg C_{OH}) - \frac{T}{2} (\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) - \frac{T}{4} (s_{O_2} - R \lg C_{O_2}) \right] \delta n$$

und durch Addition dieses Wertes zu der oben berechneten kathodischen Polarisation erhalten wir:

$$\pi = \left[\delta U_k + \delta U_a - \frac{T}{2} (s_{H_2} - R \lg c_{H_2}) - \frac{T}{4} (s_{O_2} - R \lg c_{O_2}) + \frac{T}{2} (\sigma_{H_2O} - R \lg C_{H_2O}) \right] \delta n$$

Aus dieser Formel ergibt sich, daß die Polarisation für sämtliche Basen, ob stark oder schwach, denselben Wert haben muß, da die Konzentration der Ionen aus der Schlußformel herausfällt. Dieser für sämtliche Basen identische Wert der Polarisation muß ferner dem für die Sauerstoffsäuren gültigen gleich sein. Beide Folgerungen der Theorie sind durch die von **Leblanc** ermittelten Werte bestätigt worden:

	π
Natronhydrat	1·69 Volt
Kalihydrat	1·67
Ammoniak	1·74
Äthylamin	1·75
Diäthylamin	1·68

Elektrolysiert man eine Alkalilösung nicht, wie wir bisher voraussetzten, unter Benützung einer Platinkathode, sondern unter Benützung einer Quecksilberkathode, so wird sich das primär ausgeschiedene Metall nicht mehr vollständig unter Wasserstoffentwicklung in das Alkali zurückverwandeln, sondern dasselbe wird als solches in dem Quecksilber gelöst bleiben. Wir haben dann für die kathodische Polarisation den früher abgeleiteten Ausdruck für die Potentialdifferenz an einer in bezug auf das Kation reversiblen Elektrode einzusetzen, mit der Modifikation, daß die Konzentration des Metalles in der Kathode nicht schließlich gleich 1 gesetzt werden kann wie für die kathodische Polarisation der Schwermetallsalze, sondern dauernd kleiner als 1 bleibt. Die Formel für die kathodische Polarisation wird dann also, wie nach den früheren Betrachtungen unmittelbar verständlich ist:

$$\pi_k = A + RT \lg \frac{c_k}{C_k} \delta n$$

wo c_k die Konzentration der Kationen in dem Amalgam, C_k die Konzentration der Kationen in der Lösung bezeichnet. Bleibt die Konzentration der Kationen in der tropfbar flüssigen Lösung konstant und ändert sich die Konzentration der Kationen in dem Amalgam, so muß die Differenz der beiden kathodischen Polarisationen betragen:

$$\pi_k - \pi'_k = RT \lg \frac{c_k}{c'_k} \delta n$$

Diese Folgerung der thermodynamischen Theorie ist durch die Messungen von **Schoeller**[1]) bestätigt worden. Derselbe elektrolysierte gesättigte Lösungen

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 259 (1898/9).

on Natriumhydroxyd und Barythydrat unter Anwendung einer Quecksilberkathode nd ermittelte bei verschiedenen Konzentrationen (c_k) des Metalles in dem Amalgam ie Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einer Ostwaldschen Normalektrode.

Die Resultate seiner Messungen waren:

Bariumhydroxyd.

	π_k in Volt gefunden	π_k in Volt berechnet aus 8	c_k
1)	1·9114	1·9129	0·6
2)	1·9225	1·9248	1·6
3)	1·9334	1·9343	3·5
4)	1·9350	1·9365	4·2
5)	1·9400	1·9399	5·5
6)	1·9470	1·9483	11·00
7)	1·9530	1·9521	15·00
8)	1·9574	—	23·3
9)	1·9611	1·9613	32·00
10)	1·9628	1·9614	33·00
11)	1·9618	1·9645	42·00

Natriumhydroxyd.

	π_k in Volt gefunden	π_k in Volt berechnet aus 5	c_k
1)	1·7925	1·7944	15·7
2)	1·8145	1·8149	37·7
3)	1·8135	1·8151	38·00
4)	1·8246	1·8240	54·80
5)	1·8300	—	70·00
6)	1·8328	1·8325	77·7
7)	1·8332	1·8342	83·3

Die Konzentrationen c_k sind ausgedrückt durch die cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure, die von 100 Gramm des betreffenden Amalgames an der Kathode zur Sättigung des Alkalimetalles verbraucht wurden. Es wurden dann von einer der gemessenen Potentialdifferenzen ausgehend die übrigen Potentialdifferenzen nach der Formel

$$\pi - \pi' = RT \lg \frac{c_k}{c'_k} \delta n$$

berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Potentialdifferenzen ist eine sehr befriedigende.

Einfluß der Temperatur auf die Polarisation.

Wir haben bei unseren bisherigen Betrachtungen stillschweigend die Annahme gemacht, daß die Temperatur konstant bleibt. Es fragt sich nunmehr, welchen Einfluß eine Änderung der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der Polarisation hat.

Wir erhielten, wenn wir von allen Nebenreaktionen absehen, für die Polarisation den Ausdruck:

$$\pi = [dU - T(s_1 - \sigma_1 - R \lg c_1 + R \lg C_1 + s_2 - \sigma_2 - R \lg c_2 + R \lg C_2)] \delta n$$

wenn sich die Größen mit dem Index 1 auf die Kationen, die mit dem Index 2 auf die Anionen beziehen und alle Buchstaben die früher erörterte Bedeutung haben. Durch Differentiation dieses Ausdruckes nach der Temperatur erhalten wir:

$$\frac{\partial \pi}{\partial T} = \frac{\partial \delta U}{\partial T} \delta n - T \frac{\partial .}{\partial T} [s_1 - \sigma_1 - R \lg c_1 + R \lg C_1 + s_2 - \sigma_2 - R \lg c_2 + R \lg C_2] \delta n$$
$$- [s_1 - \sigma_1 - R \lg c_1 + R \lg C_1 + s_2 - \sigma_2 - R \lg c_2 + R \lg C_2] \delta n$$

oder da, solange die Vorgänge reversibel sind, für alle Änderungen der Temperatur:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

ist, so kommt:

$$\frac{\partial \pi}{\partial T} = - [s_1 - \sigma_1 - R \lg c_1 + R \lg C_1 + s_2 - \sigma_2 - R \lg c_2 + R \lg C_2] \delta n$$

Durch Kombination dieses Ausdruckes mit dem früher für π aufgestellten erhalten wir demnach:

$$\pi = \left[\delta U + T \frac{\partial \pi}{\partial T} \right] \delta n$$

und zwar muß diese Beziehung zutreffen, solange die Vorgänge in der Zersetzungszelle reversibel sind.

Die von Leblanc u. a. für die Polarisation bei sehr geringen Stromintensitäten ermittelten Werte werden dem obigen Salze genügen, da sie sich auf angenähert reversible Prozesse beziehen. Leblanc fand für die von ihm untersuchten Lösungen der Schwermetallsalze, daß die fraglichen Polarisationen von der Temperatur nahezu unabhängig sind, es müßte mithin die chemische Wärme mit der Stromwärme übereinstimmen. Das trifft auch mit einiger Annäherung zu:

	Stromwärme nach Leblanc	Chemische Wärme nach Thomsen
Zinksulfat	106·89 Kal.	106·09 Volt
Kadmiumsulfat	91·33	89·88
Kadmiumnitrat	90·06	86·30
Bleinitrat	69·13	68·07
Kupfersulfat	58·22	55·96

Die von Garrard[1]) für die geschmolzenen Verbindungen ermittelten Polarisationen sind von der Temperatur abhängig. Die nach der Helmholtzschen Formel:

$$\delta U = \pi - T \frac{\partial \pi}{\partial t}$$

berechneten Zersetzungswärmen stimmen in den meisten Fällen sehr angenähert mit den kalorimetrisch ermittelten überein. So ergab sich:

Substanz	Temperatur	π	$\frac{d\pi}{dt}$	Zersetzungswärme gefunden	Zersetzungswärme berechnet
Chlorsilber	560° C	0·752 Volt	— 6·5 × 10^{-4} Volt	28·1 Kal.	29·8 Kal.
Bromsilber	597	0·446	— 7·3	25·2	25·2
Jodsilber	646	0·295	— 6·5	18·2	20·3
Jodblei	495	0·396	— 7·7	44·6	45·6
Chlorblei	608	0·85	— 8·9	75·7	75·5

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 6, 214 (1899).

Bis auf das Jodsilber ist also die Übereinstimmung zwischen den direkt ermittelten Zersetzungswärmen und den aus der Polarisation auf Grund des Satzes von v. Helmholtz berechneten eine gute. Die Vorgänge bei der Polarisation mit so niedrigen Stromintensitäten, wie sie bei der Bestimmung der sogenannten Zersetzungspunkte auftreten, sind also umkehrbar.

Die Umkehrbarkeit der Vorgänge hört aber auf, so wie man mit höheren Potentialdifferenzen, also auch endlichen Stromintensitäten polarisiert.

Alle Beobachtungen haben übereinstimmend auch in diesem Falle ein Sinken der Polarisation mit steigender Temperatur konstatiert. So fand Robinson[1]) für verdünnte Schwefelsäure:

Temperatur	16° C	57·5° C	94° C
Polarisation . . .	2·055	1·947	1·817 Daniell

und Beetz:[2])

Temperatur	20° C	30° C	43° C	53° C	60° C	80° C	100° C
Polarisation . .	2·055;	2·033;	1·991;	1·951;	1·942;	1·891;	1·765 Daniell

Die Differenz $p_0 - p_{100}$ ist nach Crova[3]) für alle Stromintensitäten gleich:

Stromintensität	$p_0 - p_{100}$
0·0392	0·515
0·0785	0·523
0·1570	0·508
0·2355	0·508
0·3140	0·502

Mit aller Strenge kann nach den neueren Messungen von Jahn diese Beziehung nicht zutreffen. Derselbe fand, wie wir früher gesehen haben, für normale Schwefelsäure

$$p_0 = [2·4033 + 0·18452 \lg_{10} J] \text{ Volt}$$
$$p_{40} = [2·1320 + 0·12605 \lg_{10} J] \text{ Volt}$$

woraus sich ergibt

$$p_{40} - p_0 = [- 0·2713 + 0·05847 \lg_{10} J] \text{ Volt.}$$

Die Differenz wird also mit steigender Stromintensität steigen, doch kann diese Steigerung angesichts des kleinen Wertes des Faktors von $\lg_{10} J$ nur eine äußerst langsame sein, so lange man wie Crova mit nicht zu starken Strömen polarisiert.

Man kann sich von der Abnahme der Polarisation mit steigender Temperatur leicht durch den folgenden zuerst von Poggendorff[4]) ausgeführten Versuch überzeugen. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Strom eines Groveschen Elementes durch eine mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Zersetzungszelle leitet, so beobachtet man keine dauernde Wasserzersetzung; erwärmt man hingegen die Zersetzungszelle auf 100° C, so tritt eine stürmische Wasserzersetzung ein.

Jahn[5]) hat für die Polarisationen in den Lösungen einiger Schwermetallsalze die folgenden Temperaturkoeffizienten ermittelt:

---

[1]) Wiedemann, Elektrizität 2, 796.
[2]) Poggendorff, Annalen 79, 109 (1850).
[3]) Annales de Chim. et de Phys. [3] 68, 433 (1863).
[4]) Poggendorff, Annalen 70, 198 (1847).
[5]) Zeitschr. für physik. Chemie 26, 402 (1898).

Kupfersulfat	— 0·0038 Volt
Zinksulfat	— 0·0035
Kadmiumsulfat	— 0·0038
Kupfernitrat	— 0·0035
Bleinitrat	— 0·0035
Silbernitrat	— 0·0028

Der Temperaturkoeffizient der Polarisation ist für die untersuchten Salze des Kupfer, Zink, Kadmium und Blei nahezu gleich groß. Silbernitrat ändert die Polarisation mit wechselnder Temperatur in etwas schwächerem Maße als die übrigen Salze, was zu erwarten war.

Die Depolarisation.

Die thermodynamischen Betrachtungen haben zu dem Resultat geführt, daß die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte in den Elektroden von maßgebendem Einfluß auf die Größe der Polarisation in verdünnten Säuren ist. Die Erfahrung hat des weiteren gelehrt, daß die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle die Rolle eines Druckes übernimmt; bei höheren Potentialdifferenzen werden größere Gasmengen in die Elektroden gepreßt. Es folgt daraus, daß jede, wenn auch momentane Verminderung der polarisierenden Potentialdifferenz eine Verminderung der Konzentration der Gase in den Elektroden und damit eine Verminderung der Polarisation im Gefolge haben muß. Daher die alte Erfahrung, daß die Polarisation unmittelbar nach der Unterbrechung des polarisierenden Stromes abnimmt und erst schnell, dann langsamer zu Null herabsinkt. Es sind daher alle mit Stromunterbrechern ermittelten Polarisationswerte unzuverlässig, da nicht mehr die volle Polarisation, sondern die im Abnehmen begriffene Polarisation zur Messung kommt.

Wir können die Polarisation darstellen durch die Formel:

$$\pi = A + \gamma \lg C$$

wo A alle von der polarisierenden Potentialdifferenz unabhängigen Glieder in sich begreift, C die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte in den Elektroden bezeichnet. Differentiieren wir diesen Ausdruck nach der Zeit, so erhalten wir, da A von der Zeit unabhängig ist:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{\gamma}{C} \frac{dC}{dt}$$

Die Polarisation wird also mit der Zeit umso schneller verfallen, je kleiner die Konzentration der Gase und je größer die Veränderlichkeit der Konzentration mit der Zeit ist. Mit je stärkeren Potentialdifferenzen und je länger man polarisiert hat, desto größer ist C, desto kleiner ist also $\frac{d\pi}{dt}$. Richarz[1]) und Klein[2]) haben denn auch in vollständiger Übereinstimmung mit unserer theoretischen Folgerung gefunden, daß die Polarisation umso langsamer verfällt, je länger man polarisiert hat.

Was die Veränderlichkeit der Konzentration mit der Zeit anbelangt, so haben wir es, worauf Abegg[3]) zuerst hingewiesen hat, mit einem Diffusionsvorgange der elektrisch neutralen Gase in der Elektrode, beziehungsweise aus der Elektrode in die tropfbar flüssige Lösung zu tun. Da die Diffusionsgeschwindigkeit, wie wir aus

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Wiedemann, Annalen 62, 259 (1897).
[3]) Ibid. 62, 249 (1897).

unseren früheren Betrachtungen gelernt haben, mit steigender Temperatur sehr schnell steigt, so muß auch die Depolarisation bei höherer Temperatur sehr viel schneller vor sich gehen als bei tieferer Temperatur. Da wir ferner durch die Versuche von Euler und Hüfner erfahren haben, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der elektrisch neutralen Gase der Quadratwurzel ihrer Dichte verkehrt proportional ist, so wird der spezifisch leichtere Wasserstoff viermal so schnell diffundieren als der spezifisch schwerere Sauerstoff, die kathodische Polarisation muß demnach sehr viel schneller verfallen als die anodische Polarisation. Alle diese Folgerungen der Theorie haben Abegg und besonders Klein vollkommen bestätigt gefunden.

Klein stellte in der zu polarisierenden Zersetzungszelle eine sehr kleine Elektrode einer bedeutend größeren gegenüber, so daß die Polarisation an der letzteren unmerklich klein war. Durch diesen Kunstgriff war er in den Stand gesetzt, den Verfall der anodischen und der kathodischen Polarisation getrennt zu beobachten. Polarisiert wurde mit Hilfe eines Akkumulators, der durch einen Widerstand von 10000 S. E. geschlossen war und von dem man durch einen Schleifkontakt gemessene Bruchteile abzweigen konnte. Die polarisierende Potentialdifferenz betrug 0·2 Volt. Die Polarisation selber wurde mittels eines Kapillarelektrometers gemessen, und zwar wurden die Zeitmomente möglichst genau bestimmt, zu denen der Meniskus des Kapillarelektrometers durch die einzelnen Teilstriche der Skala ging. Zeit und die dazu gehörigen Polarisationswerte wurden dann als Koordinaten eingetragen und aus der erhaltenen Kurve die Zeit ermittelt, die verfließen mußte, damit die Polarisation von 0·2 Volt auf 0·1 Volt herabsank.

Es zeigte sich, daß die Größe der Elektroden für die Geschwindigkeit der Depolarisation ohne Belang ist. Die Elektroden depolarisierten sich umso langsamer, je länger man polarisiert hatte, und zwar verschwand die anodische Polarisation stets langsamer als die kathodische. Ebenso war eine namhafte Zunahme der Depolarisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu konstatieren. Klein erhielt für die Depolarisationsgeschwindigkeit von Platinelektroden in 0·05 normalen Lösungen der nachbenannten Elektrolyte bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

Elektrolyt	Elektroden-oberfläche in mm²		Polarisationsdauer							
			10 Sekunden				1 Minute			
			kathodisch		anodisch		kathodisch		anodisch	
	große	kleine	t° C	Sek.	t° C	Sek.	t° C	Sek.	t° C	Sek.
H_2SO_4 .	3025	12·8	0·5	23	1·0	90·1	1·0	33·9	2·3	159
			21·0	14·3	17·0	42·3	18·4	17·4	17·0	120·7
			41·0	4·9	42·5	8·9	41·0	7·4	41·0	19·6
Na_2SO_4 .	3308·3	17·4	2·8	48·2	0·0	175·5	4·0	79·0	0·0	334·2
			14·0	26·3	18·0	116·1	14·5	38·6	19·3	274·7
			42·5	9·3	46·0	22·9	38·5	17·8	42·5	27·0

Allein nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ läßt sich die Theorie mit Hilfe der Messungen von Klein prüfen.

Wir erhielten für die kathodische Polarisation:

$$\pi = A + \gamma \lg C$$

oder wenn wir die der Polarisation 0 entsprechende Konzentration des Wasserstoffes mit C_0 bezeichnen:

$$\pi = \gamma \lg \frac{C}{C_0}$$

Die Abnahme der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode mit der Zeit wird umso größer sein, je weiter die jeweilige Konzentration des Wasserstoffes von

der der Polarisation 0 entsprechenden Konzentration entfernt ist. Wir können also setzen:

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha (C - C_0)$$

und daraus ergibt sich durch Integration:

$$-\lg (C_0 - C) = \text{Const.} + \alpha t$$

Bezeichnen wir die Konzentration des Wasserstoffes im Moment der Unterbrechung des polarisierenden Stromes, also zur Zeit $t = 0$ mit C_1, so ergibt sich:

$$\lg \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = -\alpha t \text{ oder } \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = e^{-\alpha t}$$

also:

$$C = C_0 - (C_0 - C_1)\, e^{-\alpha t}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die obige Formel für π erhalten wir:

$$\pi = \gamma \lg \left[1 - \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) e^{-\alpha t}\right]$$

Zur Zeit $t = 0$ ist die Polarisation gleich der polarisierenden Potentialdifferenz, da wir die Polarisation an der großen Elektrode ohne nennenswerten Fehler vernachlässigen können. Bezeichnen wir die polarisierende Potentialdifferenz mit ψ, so wird also:

$$\psi = \gamma \lg \frac{C_1}{C_0}$$

oder

$$\frac{C_1}{C_0} = e^{\frac{\psi}{\gamma}} = 1 - b$$

sein, wo b eine Konstante bezeichnet. Unser Ausdruck für die der Zeit t entsprechende Polarisation geht demnach über in:

$$\pi = \psi \frac{\lg (1 - b\, e^{-\alpha t})}{\lg (1 - b)}$$

eine Formel, in der man die natürlichen Logarithmen ohne weiteres in Briggische Logarithmen verwandeln kann. Berechnet man aus zwei Versuchsdaten einer Reihe die beiden Konstanten α und b, so müßten dieselben mit Hilfe der für π abgeleiteten Formel die übrigen Beobachtungen darstellen. Das trifft auch in der Tat mit sehr großer Annäherung zu.

So ergab sich für Platinelektroden in Salzsäure bei einer Temperatur von 14·5° C nach 10 Sekunden kathodischer Polarisation:

Zeit in Sekunden	π in Volt gefunden	π in Volt berechnet
0	0·202	0·202
2	0·178	0·177
5*	0·157*	0·157*
11	0·138	0·135
20	0·119	0·117
35	0·101	0·100
63*	0·081*	0·081*
140	0·063	0·056

Aus den beiden mit einem Sternchen versehenen Beobachtungen waren die beiden Konstanten:

$$b = 0{\cdot}99715 \text{ und } \alpha = 0{\cdot}0015437$$

berechnet worden.

Für Platinelektroden in Natriumsulfatlösung ergab sich bei 14° C nach 10 Sekunden kathodischer Polarisation:

$$b = 0{\cdot}99940 \qquad \alpha = 0{\cdot}0009681$$

Zeit in Sekunden	π in Volt gefunden	berechnet
0	0·202	0·202
1*	0·176*	0·176*
4	0·158	0·158
7·5	0·139	0·132
12	0·121	0·120
25*	0·101*	0·101*
42	0·088	0·087

In gleich guter Übereinstimmung haben sich sämtliche Messungen von Klein durch die obige Formel darstellen lassen.

Geschwindigkeit des Verlaufes elektrochemischer Reaktionen.

Die Geschwindigkeit des Verlaufes elektrochemischer Reaktionen ist durch Nernst[1]) unter einen ganz neuen Gesichtspunkt gerückt worden, in dem er einen von Noyes und Whitney[2]) für die Auflösungsgeschwindigkeit fester Säuren, wie Benzoesäure, geäußerten Gedanken auf alle chemischen Reaktionen in heterogenen Systemen übertrug. Und zu den Reaktionen in heterogenen Systemen gehören alle elektrochemischen Reaktionen, da sie sich an der Grenzfläche einer festen Phase — der Elektrode — und einer flüssigen Phase — des Elektrolyten — abspielen.

Nehmen wir an, wir hätten es mit der Auflösung einer festen Substanz, z. B. Magnesiumoxyd, in einer Säure zu tun, so haben wir drei verschiedene Etappen der Reaktion zu unterscheiden:

a) den Übertritt von Stoffen aus der einen Phase in die andere, der, wie Nernst mit vollem Recht hervorhebt, mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen wird,

b) eine chemische Einwirkung in einer der beiden Phasen,

c) die Diffusion von Stoffen nach der Grenzfläche hin und von der Grenzfläche hinweg.

Verlauft die chemische Reaktion in der Grenzfläche mit einer Geschwindigkeit, die wesentlich größer ist als die des Diffusionsvorganges, so wird die Konzentration der reagierenden Stoffe an der Grenzfläche praktisch gleich Null sein, und sie wird in einer Übergangsschicht, deren Dicke von der Intensität des Rührens abhängt, von dem Werte Null zu dem zeitlich veränderlichen, aber räumlich konstanten Werte ansteigen, der der gleichmäßig durchgerührten Außenlösung eigentümlich ist.

Die durch die osmotischen Kräfte aus der Außenlösung durch den Querschnitt q der Übergangsschicht getriebene Anzahl der reagierenden Molekeln ist aber nach unseren früheren Auseinandersetzungen gegeben durch die Formel:

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 47, 52 (1904).
[2]) Ibid. 23, 689 (1897).

$$N = -Dq \frac{dC'}{dx}$$

wo C' die Konzentration der jeweilig zu betrachtenden Ionen oder Molekeln in einem bei dem Punkte x liegenden Querschnitt der Übergangsschicht bedeutet, D den Diffusionskoeffizienten bezeichnet. Verlegen wir den Nullpunkt der x in die Oberfläche der festen Phase, so ist für

$$x = o \qquad C' = o$$
$$x = \delta \qquad C' = C$$

wenn C die räumlich konstante Konzentration in der Außenlösung, δ die Dicke der Übergangsschicht bezeichnet. Wir können demnach:

$$\frac{dC'}{dx} = \frac{C - o}{\delta - o} = \frac{C}{\delta}$$

setzen und erhalten:

$$N = -\frac{dC}{dt} = -\frac{Dq}{\delta} C$$

oder durch Integration:

$$A = \frac{Dq}{\delta} = \frac{1}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Bei der Auflösung eines Metalles in einer verdünnten Säure, z. B. des Magnesium in verdünnter Salzsäure, handelt es sich im wesentlichen um den Verbrauch, also auch die Diffusion von Wasserstoffionen der verdünnten Säure. Genau dasselbe tritt aber auch bei der elektrolytischen Zersetzung derselben Säure ein, da ja bei Anlegung einer geeigneten Spannung die Konzentration der Wasserstoffionen in der Grenzschicht ebenfalls praktisch gleich Null ist und dieselben durch Diffusion sowie Stromtrieb aus den tieferen Schichten der Lösung nachgeliefert werden müssen. Setzt man zu der Säure ein Salz mit demselben Anion, so daß der Stromtrieb praktisch verschwindet und nur die Diffusion die Wasserstoffionen in Bewegung setzt, so müßte die Stromintensität der Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers in derselben Säure gleich sein, sofern man beide in denselben Einheiten mißt und die Elektrode dieselbe Oberfläche hat wie der feste Körper bei der Bestimmung seiner Auflösungsgeschwindigkeit.

Brunner[1]) hat diese Folgerung des Nernstschen Gedankens geprüft.

Bei Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit gemäß der Formel:

$$A = \frac{Dq}{\delta} = \frac{1}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

benützte er statt der natürlichen Logarithmen gemeine Logarithmen, ferner bestimmte er die Konzentration durch die Anzahl der in einem Liter der Lösung vorhandenen Millimole und wählte als Zeiteinheit eine Minute. Mißt man den Strom in Amper, so ist, da 1 cm^3 die Volumeinheit, 1 *gr* die Masseneinheit und 1 sec. die Zeiteinheit ist, mit 60×10^6 zu multiplizieren, wenn man die von Brunner angewendeten Einheiten einführt. Ferner ist wegen der Verwandlung der natürlichen Logarithmen in gemeine mit 2·3026 zu dividieren.

Die Stromintensität ist wegen der Herabdrückung des Stromtriebes durch den Salzzusatz gegeben durch:

$$i = \varepsilon \frac{Dq}{\delta} C$$

also ist

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 47, 56 (1904).

$$A = \frac{Dq}{\delta} = \frac{i}{\varepsilon C} = \frac{60 \times 10^6}{2{\cdot}3026 \times 96580 \times 1000}\ \frac{i}{C} = 0{\cdot}27\ \frac{i}{C}$$

nn i in Milliamper gemessen wird.

Brunner fand für Salzsäure bei 20° C durch Messen von i und C:

$$A = 7{\cdot}7$$

Für die Auflösungsgeschwindigkeit des festen Magnesiumhydroxydes in Salzre ergab sich:

$$A = 8{\cdot}1$$

d für die Auflösungsgeschwindigkeit des metallischen Magnesium in Salzsäure von rselben Konzentration

$$A = 7{\cdot}7$$

e Nernstsche Theorie hat sich also vortrefflich bestätigt.

Auch die Resultate der älteren Versuche von Siegrist[1]) entsprechen vollmmen der Nernstschen Theorie. Derselbe elektrolysierte Kupfersulfatlösungen, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt waren, mit konstanten Strömen und stimmte die Geschwindigkeit der Kupferabscheidung. Da auch hier der Stromeb ein minimaler sein wird, so handelt es sich im wesentlichen um die Diffusion r Kupferionen aus der Außenlösung in die Grenzschicht, wo ihre Konzentration genähert gleich Null sein wird. Es ist also wieder:

$$-\frac{dC}{dt} = -Dq\frac{\partial C'}{dx} = -\frac{Dq}{\delta}C$$

Bezeichnen wir die Konzentration der Kupferionen zu Beginn des Versuches t C_0, so erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = +\frac{Dq}{\delta}(C_0 - x)$$

d durch Integration:

$$\frac{Dq}{\delta} = \frac{1}{t}\lg\frac{C_0}{C_0 - x} = \text{const.}$$

Diese Gleichung hat Siegrist bestätigt:

t (Min)	x	$C_0 - x$	const. × 0·4343
20	0·1387	0·6939	0·00394
31	0·2025	0·6301	0·00393
44	0·2710	0·5616	0·00388
56	0·3276	0·5050	0·00388
70	0·3883	0·4443	0·00389
85	0·4474	0·3852	0·00394
105	0·5106	0·3220	0·00393

ie Temperatur bei diesen Messungen betrug 40° C, die Stromintensität 1 Amp.

Eine weitere Bestätigung der uns beschäftigenden Theorie liefern die essungen von Akerberg[2]) über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Verennung der Oxalsäure. Akerberg elektrolysierte Lösungen von Oxalsäure in hwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit. Es handelt sich hierbei im wesentlichen n eine Verbrennung der Oxalsäure durch den an der Anode aus der Schwefelsäure geschiedenen Sauerstoff. Es muß also ganz wie bei den soeben besprochenen rsuchen von Siegrist

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 26, 273 (1901).
[2]) Ibid. 31, 161 (1902).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta}(C_0 - x)$$

sein, wo D die Diffusionsgeschwindigkeit der Oxalsäure, δ die Dicke der Übergangsschicht bezeichnet. Akerberg erhielt z. B. bei 35° C und bei der Elektrolyse mit 1 Amp. Stromstärke:

t	$C_0 - x$	$\frac{D}{\delta}$
90	0·03319	
105	0·02856	0·0100
120	0·02395	0·0117
135	0·02022	0·0113
150	0·01737	0·0101
	etc.	

Auch bei den sehr viel komplizierteren chemischen Vorgängen, die sich z. B. bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzoles an der Kathode abspielen, kommen ganz im Sinne der Nernstschen Theorie die Diffusionserscheinungen zur Betätigung.

Nehmen wir an, die Stromstärke bei dieser Reduktion, deren Chemismus durch die schöne Untersuchung von Haber und Schmidt[1]) aufgeklärt worden ist, sei derartig reguliert, daß an der Kathode keinerlei Wasserstoffentwicklung eintritt, so würde die Reduktion der Stromintensität proportional verlaufen. Bezeichnen wir also die Konzentration des Nitrobenzoles mit C, so wäre zu setzen:

$$-\frac{dC}{dt} = \beta J$$

wo β eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Nun ist aber nach der Nernstschen Theorie

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{Dq}{\delta} C$$

wenn D den Diffusionskoeffizienten des Nitrobenzoles, q den Querschnitt der Elektrode und δ wieder die von der Intensität des Rührens abhängige Dicke der Übergangsschicht bezeichnet, in welcher die Konzentration des Nitrobenzoles von dem räumlich konstanten Wert, der der Außenlösung entspricht, zu dem Werte Null in der Grenzschicht herabsinkt. Demnach müßte

$$\frac{J}{C} = \text{const.}$$

sein. Das haben Haber[2]) sowie Haber und Russ[3]) in der Tat nachgewiesen. Haber fand z. B.:

Konzentration des Nitrobenzoles	$J \times 10^4$	$\frac{J}{C} \times 10^5$
0·1 cm^3	8·3 Amp.	8·3
0·2	16·4	8·2
0·4	32·3	8·1
0·8	68·0	8·5
1·6	145·0	9·0

---

1) Zeitschr. für physik. Chemie **32**, 271 (1900).
2) Ibid. **32**, 193 (1900).
3) Ibid. **47**, 257 (1904).

Haber und Russ fanden ferner:

$C \times 10^3 \frac{Aeq}{cm^3}$	$J \times 10^4$ Amp.	$\frac{J}{C}$
0·00625	0·406	6·5
0·01250	0·866	6·9
0·025	1·736	6·95
0·05	3·40	6·80
0·1	6·82	6·75
0·2	13·4	6·70
0·4	26·62	6·65

Genau dasselbe fand Akerberg bei seiner schon erwähnten Untersuchung über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Verbrennung der Oxalsäure: auch hier ergab sich zwischen der Stromdichte und der Konzentration der Oxalsäure die Beziehung:

$$\frac{J}{C} = \text{const.}$$

C	J	$\frac{J}{C}$
0·46	0·5 Amp.	1·2
0·89	1	1·1
1·19	1·2	1·0

Das Kathodenpotential muß nach der früher auseinandergesetzten Theorie bei gleichen Versuchsbedingungen, insbesondere bei konstant gehaltener Konzentration des Depolarisators, durch eine Formel von der Gestalt

$$\pi_k = a \lg J + b$$

darstellbar sein. Das haben Haber und Russ in zahlreichen Fällen bestätigt. Ändert man nun aber die Konzentration des Depolarisators, erzwingt aber gleichzeitig durch eine entsprechende Änderung des Potentiales eine konstante Stromintensität, so muß, da gemäß der Nernstschen Theorie

$$\frac{J}{C} = \text{const.}$$

ist, mit steigender Konzentration des Depolarisators das Kathodenpotential sinken. Auch diese Folgerung der Theorie hat sich durchweg bestätigt. So wurden für die unter C verzeichneten Konzentrationen des Depolarisators bei der konstanten Stromintensität von 5×10^{-4} Amp. die folgenden Kathodenpotentiale von Haber und Russ ermittelt:

$C \times 10^3 \frac{Aeq}{cm^3}$	π_k
0·025	0·1560
0·05	0·1422
0·10	0·1264
0·20	0·1110
0·40	0·0950
0·80	0·0800

Diese Kathodenpotentiale müssen gemäß der Theorie durch eine logarithmische Formel von der Gestalt

$$\pi_k = \beta - \alpha \lg C$$

darstellbar sein. Auch das trifft zu.

Daß die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei derartigen Reaktionen mit steigender Temperatur steigen muß, liegt auf der Hand, da ja alle Diffusionskonstanten mit

steigender Temperatur steigen. Akerberg, um nur ein Beispiel anzuführen, fand für die Geschwindigkeitskonstante der elektrolytischen Verbrennung der Oxalsäure bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

t	k
15° C	0·0048
25	0·0082
35	0·0108
45	0·0154
55	0·0187

Die Intensität der Reaktion wird natürlich von dem Ausmaß der freien Energie abhängen, mit dem das wirkende Agens, also bei den elektrolytischen Reduktionen der Wasserstoff, in die Reaktion eintritt. Es ist also zu erwarten, daß die Reaktion umso energischer sein wird, auf je höherem Potential sich der Wasserstoff in der benützten Kathode befindet. Dadurch erklärt sich der ganz verschiedene Verlauf der Reaktionen an verschiedenen Elektroden, auf die z. B. Tafel[1]) bei seinen Untersuchungen über elektrolytische Reduktionen gestoßen ist. So gelang es ihm, auf elektrolytischem Wege das Kaffein glatt nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 2H_2 = C_8H_{12}N_4O + H_2O$$

zu reduzieren, jedoch nur bei Benützung von Blei- oder Quecksilberkathoden, d. h. von Kathoden, in denen nach den früher auseinandergesetzten Messungen von Caspari der Wasserstoff sich auf besonders hohem Potentiale befindet. Fremde Metalle, insbesondere solche, in denen dem Wasserstoff niedere Potentiale zukommen, wie Kupfer, Silber oder Platin, stören die Reduktion. Man kann die letztere aber immer wieder auf den normalen Gang bringen, wenn man der Kathodenflüssigkeit etwas Bleiazetat hinzufügt. Dadurch werden die schädlichen Metalle paralysiert, denn die Kathode überzieht sich mit einer schwammigen Bleischicht, wodurch der Wasserstoff wieder auf das hohe Potential gehoben wird.

Daß es sich hier in der Tat nur um das Potential des Wasserstoffes und nicht etwa um irgend eine mystische Eigenschaft der verschiedenen Metalle handelt, haben Loeb und Moore[2]) durch eine interessante Versuchsreihe nachgewiesen. Dieselben erhielten bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzoles in alkalischer Lösung bei einem konstanten Kathodenpotential von 1·8 Volt gegen eine $\frac{1}{10}$ normale Normalelektrode bei Anwendung verschiedener Elektroden stets qualitativ und sehr angenähert auch quantitativ dieselben Reaktionsprodukte:

Kathodenmetall	Azoxybenzol	Anilin
Platin	58·3 %	36·9 %
Kupfer	59·7	33·2
Zinn	62·6	28·0
Zink	49·3	40·8
Blei	60·4	30·0
Nickel	62·1	34·9

Die Polarisationskapazität.

Um zwischen der Kollektor- und der Kondensatorplatte eines Kondensators eine bestimmte Potentialdifferenz herzustellen, bedarf es einer bestimmten Elektrizi-

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 34, 187 (1900); Zeitschr. für anorgan. Chemie 31, 289 (1902).
[2]) Zeitschr. für physik. Chemie 47, 418 (1904).

tätsmenge, die von der Form, dem Abstand der beiden Platten sowie von der chemischen Zusammensetzung des zwischen den beiden Platten befindlichen Dielektrikum abhängt. Man bezeichnet, wie wir schon früher hervorgehoben haben, die Elektrizitätsmenge, welche nötig ist, um zwischen den beiden Platten des Kondensators die Potentialdifferenz 1 herzustellen, als die Kapazität des Kondensators. Elektrizitätsmenge (E), Potential (ψ) und Kapazität ($\mathfrak{C}$) sind also stets durch die Beziehung:

$$E = \mathfrak{C}\,\psi$$

miteinander verknüpft. Nehmen wir als Einheit der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb, d. h. die Elektrizitätsmenge, welche während einer Sekunde den Querschnitt des Leiters durchfließt, wenn die Stromstärke 1 Amper beträgt, so hat ein Kondensator, dessen eine Platte die Ladung 1 Coulomb hat, während die Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten 1 Volt beträgt, die Kapazität 1 Farad. Dieselbe ist gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{C} = \frac{E}{\psi} = \frac{10^{-1}}{10^{8}} = 10^{-9} \text{ abs. E.}$$

Da diese Kapazität sehr groß ist, so gebraucht man in der Regel 1 Mikrofarad, d. h. den millionsten Teil eines Farad als praktische Kapazitätseinheit.

Nun verhält sich, wie schon wiederholt hervorgehoben wurde, eine Zersetzungszelle, zwischen deren Elektroden eine zur Unterhaltung der dauernden Zersetzung unzureichende Potentialdifferenz hergestellt wird, angenähert wie ein Kondensator oder, genauer gesagt, wie zwei durch einen Widerstand miteinander verbundene Kondensatoren, die aus den beiden Elektroden und den denselben gegenüberstehenden Grenzschichten der Elektrolyte bestehen. Man kann also jeder Elektrode eine bestimmte Kapazität zuschreiben.

Zur Bestimmung dieser Kapazitäten ergeben sich zwei prinzipiell verschiedene Methoden.

Man kann erstens die Elektroden der Zersetzungszelle auf ein bestimmtes Potential laden und die dazu nötige Elektrizitätsmenge ermitteln. Nach dieser Methode bestimmte u. a. Varley[1]) die Polarisationskapazität einer Zersetzungszelle. So erhielt er für die unter ψ verzeichneten Potentialdifferenzen die unter $\mathfrak{C}$ zusammengestellten Kapazitäten:

ψ	$\mathfrak{C}$
0·2 Volt	175 Mikrofarad
0·4	210
0·8	385
1·0	408
1·2	467
1·4	484
1·6	542

Varley war es, nebenbei bemerkt, der zuerst darauf hinwies, daß die Zersetzungszelle ein System von zwei durch einen Widerstand miteinander verbundenen Kondensatoren darstelle, eine Auffassung, von der Colley[2]) durch eigene Versuche erwies, daß sie den Tatsachen entspreche.

Kohlrausch[3]) wies zuerst darauf hin, daß man zur Bestimmung der Polarisationskapazität mit Vorteil Wechselströme benützen könne. Diese Methode in einer

[1]) Philosoph. Transact. **161**, 129 (1872).
[2]) Wiedemann, Annalen **7**, 206 (1879).
[3]) Poggendorff, Annalen **148**, 143 (1873); Jubelband 296 (1874).

von Nernst zuerst empfohlenen Anordnung ist bei den neueren Bestimmungen fast ausschließlich angewendet worden, so daß wir auf das Prinzip derselben etwas näher eingehen müssen.

Die durch die zu polarisierende Zelle während der Zeit t hindurchgehende Elektrizitätsmenge ist gegeben durch das Integral:

$$\int_0^t i\,dt$$

Beträgt die Polarisationskapazität $\mathfrak{C}$, so erhalten wir mithin für die Gegenkraft:

$$\frac{1}{\mathfrak{C}}\int_0^t i\,dt$$

und nach dem Ohmschen Gesetz ist:

$$E - \frac{1}{\mathfrak{C}}\int i\,dt = ir$$

wenn E die polarisierende elektromotorische Kraft, r den Widerstand der Zersetzungszelle bezeichnet.

Die polarisierte Zersetzungszelle verhält sich bei ihrer Einschaltung in einen Zweig der Wheatstoneschen Drahtkombination wie ein Widerstand mit davor geschalteter Kapazität und darnach sind die Bedingungen für das Verschwinden der Stromintensität in dem Brückendraht zu bestimmen. Für jede geschlossene Strombahn ist, falls sie keine Selbstinduktion und keine Kapazität entält:

$$E = ir$$

für einen Zweig hingegen mit dem Selbstinduktionskoeffizienten L und der Kapazität $\mathfrak{C}$ ergibt sich:

$$E = ir + L\frac{di}{dt} + \frac{1}{\mathfrak{C}}\int i\,dt$$

Das gibt für einen harmonischen Strom:

$$i = e^{nt\sqrt{-1}}$$

da $\frac{di}{dt} = n\sqrt{-1}\,e^{nt\sqrt{-1}}$ und $\int i\,dt = \frac{1}{n\sqrt{-1}}\,e^{nt\sqrt{-1}}$

ist:

$$E = \left[r + Ln\sqrt{-1} + \frac{1}{n\sqrt{-1}\,\mathfrak{C}}\right]e^{nt\sqrt{-1}}$$

so daß wir als Widerstandsoperator für einen derartigen Zweig erhalten:

$$r + Ln\sqrt{-1} + \frac{1}{n\mathfrak{C}\sqrt{-1}}$$

Es seien die Widerstandsoperatoren in den vier Zweigen: a_1, a_2, a_3, a_4, so verschwindet der Strom in dem Brückendraht, wenn:

$$a_1 a_4 - a_2 a_3 = 0$$

ist. Dieser Ausdruck ist, wenn die Zweige Kapazitäten enthalten oder Selbstinduktion haben, im allgemeinen komplex. Es sind daher im allgemeinen zwei Versuchsbedingungen zu erfüllen, damit der reelle und der imaginäre Teil des Ausdruckes ver-

schwinde. Die von Nernst vorgeschlagene Kombination besteht aus vier Widerständen r_1, r_2, r_3, r_4 ohne Selbstinduktion. Vor die Widerstände r_2 und r_1 werden zwei Kapazitäten $\mathfrak{C}_2$ und $\mathfrak{C}_1$ geschaltet, von denen die letztere ihrer Größe nach bekannt ist. Die Widerstandsoperatoren der vier Zweige sind dann:

$$a_1 = r_1 + \frac{1}{n\,\mathfrak{C}_1 \sqrt{-1}}$$

$$a_2 = r_2 + \frac{1}{n\,\mathfrak{C}_2 \sqrt{-1}}$$

$$a_3 = r_3; \qquad a_4 = r_4$$

und damit der Strom in dem Brückendraht verschwinde, muß:

$$\left(r_1 + \frac{1}{n\,\mathfrak{C}_1 \sqrt{-1}}\right) r_4 = \left(r_2 + \frac{1}{n\,\mathfrak{C}_2 \sqrt{-1}}\right) r_3$$

sein. Der reelle Teil dieses Ausdruckes verschwindet, wenn:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4}$$

ist. Daraus ist, wenn $\frac{r_3}{r_4}$ am Meßdraht oder an der Walze abgelesen wird, r_2 zu bestimmen, wenn r_1 bekannt ist.

Der imaginäre Teil des obigen Ausdruckes verschwindet, wenn:

$$\frac{\mathfrak{C}_1}{\mathfrak{C}_2} = \frac{r_3}{r_4}$$

ist. Daraus ist $\mathfrak{C}_2$ zu bestimmen, wenn $\mathfrak{C}_1$ bekannt ist. Es geht aus dieser ganzen Betrachtung hervor, daß der Einfluß der Kapazitäten auf die Widerstandsoperatoren umso größer ist, je kleiner sie sind. Die Messungen sind von der Periode des Stromes vollkommen unabhängig und liefern für kleine Stromdichten ausgezeichnete Resultate, wie die folgenden Zahlen erweisen:

$\mathfrak{C}_1$	r_1	$\frac{r_3}{r_4}$	$\mathfrak{C}_2$	r_2
5·5	27·2	2·91	15·9	9·35
10·0	15·3	1·60	16·0	9·56
11·4	12·8	1·38	15·8	9·30
12·4	12·2	1·29	16·0	9·46
15·5	10·0	1·03	15·9	9·71

Wie man sieht, stimmen die Einzelwerte für die Kapazität C_2 sehr gut untereinander überein.

Die Versuche von Scott[1]) haben gezeigt, daß man über den Wechselstrom auch noch einen Gleichstrom lagern kann, so daß es möglich ist, die Polarisationskapazität bei verschiedenen Werten der polarisierenden Potentialdifferenz zu ermitteln.

Es stehen nun bezüglich der Abhängigkeit der Polarisationskapazität von der Schwingungszahl des Stromes und bezüglich der Phase der Polarisationskapazität verschiedene Theorien einander gegenüber, auf die wir vor allen Dingen näher eingehen müssen.

---

[1]) Wiedemann, Annalen 67, 394 (1899).

Kohlrausch betrachtet die polarisierte Elektrode einfach als einen Kondensator, dessen Ladung durch den Integralstrom:

$$\int_0^t i\,d\,t$$

und dessen Potentialdifferenz durch die Polarisation Π gegeben ist, also:

$$\Pi = \frac{1}{\mathfrak{C}} \int_0^t i\,d\,t$$

Polarisiert man mit einem harmonischen Strome:

$$i = a \sin m t$$

dessen Schwingungszahl durch den Ausdruck:

$$N = \frac{m}{2\pi}$$

gegeben ist, so wird:

$$\Pi = \frac{a}{\mathfrak{C}} \int_0^t \sin m t\,d\,t = -\frac{a}{m\,\mathfrak{C}} \cos m t = \frac{a}{m\,\mathfrak{C}} \sin\left(m t - \frac{\pi}{2}\right)$$

Die Phase der Polarisation müßte also gegenüber der des Stromes um $\frac{\pi}{2}$ verschoben sein und die Polarisation müßte der Schwingungszahl verkehrt proportional sein.

Warburg[1]) meinte, die Polarisation sei im wesentlichen bedingt durch Konzentrationsänderungen an der Elektrode und Diffusion. Die Kapazität sei von der Amplitude der Stromschwingungen vollkommen unabhängig und der Quadratwurzel der Schwingungszahl verkehrt proportional, es sei also

$$\mathfrak{C}\sqrt{m} = \text{const.}$$

Ferner sei die Phase der Polarisation gegenüber der des Stromes nicht um $\frac{\pi}{2}$, sondern nur um $\frac{\pi}{4}$ verschoben. Elsa Neumann[2]) hatte diese Theorie von Warburg angenähert bestätigt, die Messungen von Wien und Orlich standen mit derselben aber nicht im Einklang. Warburg[3]) ergänzte daher seine Theorie dahin, daß er annahm, ein Teil des Salzes würde an der Elektrode kondensiert und dadurch der Diffusion entzogen. Ist dieser auf die Elektrode aufgelagerte Bruchteil des Salzes groß, so gilt das Kohlrauschsche Gesetz, ist er hingegen klein, so gilt das Gesetz von Warburg.

Wir haben schon bei einer früheren Gelegenheit (p. 443) darauf hingewiesen, daß nach den Vorstellungen von v. Helmholtz an der Trennungsfläche zweier heterogenen Substanzen, die sich auf verschiedenem Potential befinden, stets eine elektrische Doppelschicht zur Ausbildung kommt. Die Flächendichte der Ladung dieser Doppelschicht ist eine Funktion der Potentialdifferenz, letztere hängt wieder von der Konzentration der Ionen ab, alles, was diese ändert, muß also auch von Einfluß auf die Kapazität sein. Ladet sich z. B. eine Quecksilberelektrode in Berührung mit einer Auflösung von Merkurosulfat in verdünnter Schwefelsäure positiv, so

[1]) Wiedemann, Annalen 67, 493 (1899).
[2]) Ibid. 67, 499 (1899).
[3]) Drude, Annalen 6, 125 (1901).

wird durch eine Herabminderung der Konzentration der Merkuroionen die Potentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyt ebenfalls herabgemindert. Dadurch werden an der negativen Seite der Doppelschicht Anionen frei, die ihrerseits Quecksilber in Lösung bringen, wodurch wieder eine Konzentrationsvermehrung an der Elektrode herbeigeführt wird. Jedenfalls kann für derartige Elektroden das Faradaysche Gesetz nicht mehr streng gültig sein, da ein Teil der an die Grenzfläche herangeführten Elektrizität zur Ladung, beziehlich Entladung der Doppelschicht verwendet wird.

Man kann sich über die etwas verwickelten Verhältnisse an einer solchen reversiblen Elektrode am besten durch die folgenden von Krueger[1]) durchgeführten Betrachtungen Aufschluß verschaffen.

Wir betrachten eine in bezug auf das Kation reversible Elektrode, und zwar möge als Lösungsmittel die verdünnte Auflösung eines zweiten Elektrolyten mit demselben Anion benützt werden.

Steht die x-Achse senkrecht auf der Elektrode, bezeichnen wir mit c die Konzentration des Salzes, mit D seinen Diffusionskoeffizienten, so ist die Bewegungsgleichung für die Diffusion:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Der Strom von der Intensität i würde eine Konzentrationsänderung von

$$\mu = \frac{i}{\varepsilon} \text{ Äqu.}$$

herbeiführen, wenn keine Elektrizität zur Ladung der Doppelschicht verwendet würde. Beträgt die Kapazität der Doppelschicht $\mathfrak{C}'$, ihr Potential ψ, so würde die wirkliche Änderung der Konzentration während der Zeiteinheit betragen:

$$\mu' = \frac{i}{\varepsilon} - \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} q \frac{d\psi}{dt}$$

wenn wir mit q den Querschnitt der Elektrode bezeichnen. Der Zustand an der Elektrode wird stationär, wenn die Anzahl der durch den Strom an die Elektrode herangeführten Kationen ebenso groß ist als die Anzahl der durch die Diffusion von der Elektrode hinweggeführten Kationen. Legen wir also den Nullpunkt der x in die Oberfläche der Elektrode, so ist die Bedingung für den stationären Zustand:

$$Dq\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=o} + \frac{i}{\varepsilon} - \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} q \frac{d\psi}{dt} = o$$

Haben wir es ferner mit einem harmonischen Wechselstrome zu tun:

$$i = a \sin mt$$

und setzen wir:

$$\frac{d\psi}{dt} = \left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c=c_0} \frac{dc}{dt}$$

wo c_0 die ursprüngliche Konzentration der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung bezeichnet, so wird die Grenzbedingung für x = o:

$$\frac{a}{q \cdot \varepsilon} \sin mt = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=o} + \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon}\left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c=c_0} \frac{dc}{dt}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 45, 1 (1903).

Ferner muß für $x = \infty$: $$c = c_0$$
sein.

Die Differentialgleichung und die beiden Grenzbedingungen werden be
durch das Integral:

$$c = c_0 - B \frac{a}{q \cdot \varepsilon} e^{-\frac{x}{\zeta}} \cos\left(mt - \frac{x}{\zeta} + \theta\right)$$

und zwar ist:

$$\zeta = \sqrt{\frac{2D}{m}}$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{1 + \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} \sqrt{\frac{2m}{D}} \left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c = c_0}}$$

$$B = \frac{\sin \theta}{\sqrt{\frac{Dm}{2}}}$$

Für schwache Ströme kann man mit großer Annäherung

$$\frac{d\psi}{dc} = \frac{\psi - \psi_0}{c - c_0} = \frac{\Pi}{c - c_0}$$

oder

$$\Pi = (c - c_0)_{x = 0} \frac{d\psi}{dc}$$

setzen. Das gibt nach Einsetzen des Wertes für $c - c_0$

$$\Pi = \frac{a}{q \cdot \varepsilon} \frac{\sin \theta}{\sqrt{\frac{Dm}{2}}} \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\right] \left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c = c_0}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der empirischen Formel:

$$\Pi = \frac{a}{\mathfrak{C} m} \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\right]$$

so erhält man für die Kapazität der Flächeneinheit:

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{\mathfrak{C}}{q} = \frac{\varepsilon}{\left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c = c_0}} \frac{\sqrt{\frac{D}{2m}}}{\sin \theta}$$

wo θ durch die Beziehung gegeben ist:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{1 + \frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} \left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c = c_0} \sqrt{\frac{2m}{D}}}$$

Ist nun:

$$\frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon} \left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c = c_0}$$

groß gegen 1, so wird $\operatorname{tg} \theta$ sehr angenähert gleich $\sin \theta$, so daß wir setzen k

$$\sin \theta = \frac{1}{\frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon}\left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c=c_0}\sqrt{\frac{2m}{D}}}$$

Demnach wird:

$$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{C}'$$

d. h. die Polarisationskapazität wird dann gleich der Kapazität der Doppelschicht, also konstant und θ wird sehr klein, die Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom beträgt dann also $\frac{\pi}{2}$, d. h. für diesen Grenzfall gilt das von Kohlrausch aufgestellte Gesetz.

Ist hingegen
$$\frac{\mathfrak{C}'}{\varepsilon}\left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c=c_0}$$
sehr klein gegen 1, so wird

$$\operatorname{tg} \theta = 1, \text{ also } \theta = \frac{\pi}{4} \text{ und } \sin \theta = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

Dann erhalten wir:

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{K'}{\sqrt{m}}$$

wo K' eine von der Konzentration abhängige Größe bezeichnet. Dann ist also die Kapazität der Quadratwurzel der Schwingungszahl verkehrt proportional und die Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom beträgt $\frac{\pi}{4}$. Das ist der zweite von Warburg untersuchte Grenzfall.

Nun ist nach der Theorie von Nernst:

$$\psi = \frac{RT}{\mu\varepsilon} \lg \frac{C}{c}$$

also:

$$\left(\frac{d\psi}{dc}\right)_{c=c_0} = \frac{\beta}{c_0}$$

wenn β eine von der Konzentration unabhängige Konstante bezeichnet. Die obigen Betrachtungen führen uns demnach zu den Schlußfolgerungen:

a) solange c_0, d. h. die ursprüngliche Konzentration der Ionen, in der die Elektrode bespülenden Lösung groß ist, ist die Polarisationskapazität der Quadratwurzel der Schwingungszahl des induzierenden Stromes verkehrt proportional und die Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom beträgt $\frac{\pi}{4}$ (Gesetz von Warburg)

b) ist c_0 klein, so ist die Polarisationskapazität konstant und die Phasenverschiebung beträgt $\frac{\pi}{2}$ (Gesetz von Kohlrausch).

Orlich[1]) erhielt in der Tat für kleine Ionenkonzentrationen konstante Kapazitäten. Krueger[2]) hat nur mit Quecksilberelektroden experimentiert, die mit Lösungen von Merkurosalzen bespült waren. Die Ionenkonzentrationen wurden durch gemessene Gleichstromspannungen verändert. Kleine Kapazitäten wurden nach der oben auseinandergesetzten Nernst-Gordonschen Methode gemessen, für

---

[1]) Inauguraldissertation, Berlin 1896.
[2]) Loc. cit.

größere Kapazitäten bediente sich Krüger der von Wien vorgeschlagenen Methode, welche auf dem Vergleich der Kapazität mit einer Selbstinduktion beruht.

Bei den Messungen mit Quecksilberelektroden, die durch Auflösungen von Merkurosulfat in Schwefelsäure bespült waren, bestätigte sich das Warburgsche Gesetz

$$\mathfrak{C}\sqrt{m} = \text{const.}$$

mit sehr befriedigender Annäherung. Verminderte man die Konzentration der Kationen durch kathodische Polarisation, so näherte sich selbst bei sehr schwachen Polarisationen die Kapazität der Konstanz und wurde bei stärkeren Polarisationen vollkommen konstant. Um die Initialkapazität nicht zu überschreiten, mußten bei starken Polarisationen die Stromdichten durch Anwendung großer Elektroden herabgemindert werden; dann erwies sich auch bei Polarisationen von 0·9 bis 1·1 Volt, die dem Maximum der Oberflächenspannung naheliegen, die Kapazität als konstant.

Im wesentlichen dieselben Resultate ergaben sich, wenn als Elektrolyt Merkurorhodanat in Rhodankalium, oder Merkurojodid in Jodkalium, also komplexe Salze angewendet wurden. Auch hier nähert sich die Kapazität mit steigender Polarisation der Konstanz.

Auch Scott[1]) konstatierte für Quecksilberelektroden eine angenäherte Konstanz der Kapazität mit steigender Polarisation.

Durch diese theoretischen und experimentellen Untersuchungen ist also nachgewiesen, daß ganz im Sinne der Theorie von Warburg die Konzentration der Ionen eine entscheidende Bedeutung für den Wert der Kapazität hat. Das haben auch die Messungen von Gordon[2]) unzweifelhaft erwiesen. Nach der Theorie von Krueger ist zu erwarten, daß die Kapazität der Elektrode eine umso größere ist, je größer die Konzentration der Ionen in der die Elektrode bespülenden Lösung ist. Das haben Gordons Messungen bestätigt. Gordon ging z. B. von einer gesättigten Kalomellösung in dreifach normaler Salzsäure aus und verdünnte die Lösung durch gemessene Mengen von Salzsäure derselben Konzentration.

Bezeichnen wir die Konzentration der gesättigten Lösung mit 1 und die entsprechende Kapazität ebenfalls mit 1, so ergibt sich:

relative Konzentration der Hg-Ionen	relative Kapazität
1·000	1·00
0·88	0·86
0·72	0·67
0·61	0·56
0·55	0·47

Bei gleicher Schwingungszahl des Wechselstromes sollte für diese größeren Ionen-konzentrationen die Kapazität der Konzentration proportional sein. Auch das tri[illegible] angenähert zu.

Für irreversible Elektroden konstatierte Scott eine steigende Kapazität [illegible] steigenden Werten der polarisierenden elektromotorischen Kraft. So fand er [illegible] eine platinierte Platinspitze in normaler Schwefelsäure als Kathode:

Polarisierende elektromotorische Kraft	Kapazität
0·195 Volt	14·5 Mikrofarad
0·39	28·3
0·585	36·8

---

[1]) Wiedemann, Annalen 67, 394 (1899).

[2]) Ibid. 61, 1 (1897).

Polarisierende elektromotorische Kraft	Kapazität
0·78 Volt	114·2 Mikrofarad
0·88	203
0·99	226
1·03	187

e ergab sich für eine Goldkathode.

ordon machte mit platinierten Platinelektroden die Beobachtung, daß die ät bei der Polarisation mit Spannungen, die weit unterhalb der „Zersetzungs- ıg" lagen, eine starke Änderung erleidet, und zwar steigt die Kapazität so- i anodischer als bei kathodischer Polarisation bis zu einem Maximum, das ıgenähert konstant bleibt.

ie Kapazität anodisch polarisierter Elektroden geht nach Unterbrechung des erenden Stromes langsam wieder zu dem ursprünglichen Werte zurück. Das m der Kapazität mit Wasserstoff polarisierter Elektroden ist erstens sehr ßer als für die mit Sauerstoff polarisierten Elektroden, zweitens tritt nach echung des polarisierenden Stromes zunächst eine sehr schnelle Abnahme ırisation ein, die dann einem langsamen Zurückgehen auf den ursprünglichen latz macht. Die Kapazität kleiner mit Wasserstoff gesättigter platinierter ektroden ist so groß, daß man dieselben nahezu als polarisationsfrei be- ı kann.

elöstes Platinsulfat sowie gewöhnlicher Sauerstoff und Wasserstoff, mit ıan die Lösung sättigt, sind ohne nennenswerten Einfluß auf die Kapazität. i starken Änderungen des Druckes konnte keine Änderung der Kapazität tet werden. Es ist also in erster Linie die Konzentration der okkludierten ie einen Einfluß auf die Kapazität ausübt.

ie Konzentration der angewendeten elektrolytischen Lösungen ist von großem auf die Kapazität, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

$\frac{1}{2}H_2SO_4$ Konzentration	Kapazität pro cm^2	Na Cl Konzentration	Kapazität pro cm^2
5·5 norm.	283	3 norm.	340
0·55	225	1	268
0·055	159	0·1	211
0·0055	132	0·01	126
5·5	283		

ie Kapazität steigt also mit steigender Konzentration der elektrolytischen ‹eit.

Autorenregister.

Sachregister.

